胶体与界面化学实验

北京大学化学系胶体化学教研室



胶体与界面化学实验

北京大学化学系　胶体化学教研室

北 京 大 学 出 版 社

新登字(京)159号

胶体与界面化学实验

北京大学化学系 胶体化学教研室

责任编辑：赵学范

*

北京大学出版社出版发行

（北京大学校内 邮编：100871）

北京大学印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 11.375印张 296千字

1993年7月第一版 1993年7月第一次印刷

印数：00001—3,000册

ISBN 7-301-02102-X/O·315

定价：10.90 元

内 容 简 介

本书是北京大学化学系胶体化学教研室在多年教学和科研经验的基础上编写而成的。全书共包括44个实验，内容涉及液体的表面性质，固体对气体和自溶液的吸附，润湿作用，分散体系的动力性质、光学性质、流变性质、电学性质及几种实用胶体体系的基本性质等。所列实验内容和装置大多适合我国高校和科研单位条件；部分实验难度较大，可供程度较高的本科生和研究生选做。书中还有胶体与界面化学常用仪器和方法的介绍，书后列出多种常用数据表。本书可作为高等学校化学专业本科生和研究生的教学用书，也可供有关科研单位和工厂实验室科技人员参考。

前　言

胶体与界面化学是研究分散体系及各种界面现象的科学，它的应用涉及科学技术的许多领域。深入学习和正确掌握胶体与界面化学的理论和实验方法对于开展生命科学、新材料和能源开发的研究，对于促进工农业生产和国防现代化建设都有重要意义。

北京大学化学系胶体化学教研室自50年代起就为大学本科生开设基础胶体化学实验和胶体与界面化学专门化实验，并在胶体化学的许多领域开展了科学研究工作，卅多年来积累了一定的教学、科研经验和成果。在有协作与交流关系的兄弟单位中，多有要求我们编写胶体化学实验方法的反映。本书就是应社会和教学工作之需，在历年实验讲义和教学、科研工作经验的基础上编写成的。

本书包括44个实验，内容涉及液体的表面性质、固体对气体和自溶液中的吸附，润湿作用，分散体系的动力性质、光学性质、流变性质、电学性质以及几种实用胶体体系的基本性质等。大部分实验的内容分为实验目的、基本原理、仪器药品、实验步骤、数据处理和参考资料等部分，对基本原理的介绍着重于与实验内容有关的基本概念和公式的叙述，力求简明扼要。各实验尽可能选用国产或自装仪器，对一些通用仪器在有关实验后作为附录予以较详细介绍。本书所列实验大多为本教研室教学实践的积累，内容和所用设备适合我国大多数高校和科研单位的实际条件；还有一部分实验是由科研工作演化而成，有的实验内容较新，难度较大，可供水平较高的本科生和研究生选做；个别实验选译自国外院校的实验讲义。附录部分列有多种对胶体与界面化学实验和科研工作有用的数据表。

本书的编成是本教研室同志多年集体劳动的结果。本书主要由赵振国、吴佩强、羌笛编写。参加编写的还有李外郎、覃守凤。全书最后由赵振国、吴佩强统稿。部分内容请马季铭、杨锡尧等同志审阅。北京大学出版社赵学范同志对本书的出版给予很大的帮助，在此一并致谢。

由于编者水平所限，本书内容和文字上都可能有错误和不当之处，敬请读者指正。

编　者

1992.秋

目　录

实　验

仪　器

附 录

索 引

实验1　毛细上升法测定液体的表面张力

【实验目的】

学习 Laplace 公 式；掌握毛细上升法测定液体表面张力的原理和方法；用毛细上升法测定纯水、苯的表面张力及温度对表面张力的影响；用毛细高差法测定氯化钠水溶液的表面张力。

【基本原理】

毛细上升法是测定液体表面张力的一种绝对方法，它所用仪器简单，所得结果相当精确。

在液体表面张力的作用下，弯曲液面承受一定的附加压力。当一毛细管插入能完全润湿其管壁的液体中（$\theta=0°$）管中液面呈凹液面状。若毛细管半径很小，弯月面近似为半球形，弯月面半径与毛细管半径相等。此时凹液面上方压力将大于凹液面下的压力，此压差 ΔP 用 Laplace 公式表示为

$$\Delta P = 2\gamma/r \tag{1}$$

式中：γ 是液体的表面张力，r 为毛细管半径（也是凹液面曲率半径）。在此压差作用下毛细管中液面将上升一定 高 度 h 方能达到平衡。显然，达到平衡时

$$\Delta P = 2\gamma/r = \Delta\rho g h$$

$\Delta\rho$ 是弯液面两边的密度差，g 为重力加速度。由上式可得

$$\gamma = \frac{1}{2}\Delta\rho g h r \tag{2}$$

这就是毛细上升法测定液体表面张力的基本公式。

若液体不能完全润湿毛细管壁，即有一定的接触角 θ，则上式应写作

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g h}{2\cos\theta} \tag{3}$$

当精确测定时不能忽略弯月面部分的体积，故而须对液柱高度予以校正。设弯月面部分的液体相当于 h' 高度，弯月面下液柱高为 h_0，则总液柱高度 h 为

$$h = h_0 + h'$$

若毛细管很细（对于水，当 $r<0.2$mm 时），$h' = r/3$；若毛细管不太细，但仍<1mm 时

$$h = h_0 + r/3 - 0.1288(r^2/h_0) + 0.1312(r^3/h_0^2) \tag{4}$$

因此，精确测定时应将(2)、(3)式中的 h 用(4)式之 h 代替。

应用毛细上升法测定液体表面张力，最重要的是固-液接触角最好是 0°，否则因接触角的滞后作用难以得到准确的结果。这就是说，式(3)在实际应用时是有困难的。此外，毛细管要干净和均匀。半径不均匀的毛细管虽并非不能使用，但其实际操作比较麻烦。

测定毛细上升高度，必确定管外液面的参考位置，有时这一操作比较困难。为此，可用两根半径分别为 r_1 和 r_2($r_1<r_2$) 的毛细管插入密度为 ρ 的同一液体中，若设在此二管中毛细上升高度分别应为h_1和h_2，显然应有

$$\gamma = \frac{1}{2}r_1 h_1 \rho g = \frac{1}{2}r_2 h_2 \rho g$$

即

$$\gamma = \frac{(h_1 - h_2)\rho g r_1 r_2}{2(r_2 - r_1)} = \frac{\rho g r_1 r_2 \Delta h}{2\Delta r} \tag{5}$$

式中：Δh 即为在二毛细管中液柱升高的高度差。这样，只须测定在二毛细管中液柱高差即可求得表面张力值，这种方法可称为毛

细高差法。

若将上述两根毛细管先插入已知表面张力为γ_0的液体中测出其液柱上升高度差为Δh_0，再将二毛细管插入未知表面张力的液体中测出液柱高差为Δh.设该液体的表面张力为γ，应用式(5)，可得

$$\gamma=\frac{\rho\,\Delta h}{\rho_0\,\Delta h_0}\gamma_0 \tag{6}$$

式中，ρ_0和ρ分别为已知和未知表面张力液体的密度。

由(6)式可知，这一方法不必测定毛细管半径的确切数值，但毛细管应仍是均匀的。

利用毛细高差法测定时液柱弯月面部分液体相当的高度仍可以(4)式校正。

【仪器药品】

恒温槽，读数显微镜，测高仪。

毛细管，光学玻璃液槽，针筒，乳胶管。

重蒸水，重蒸苯，氯化钠(AR级)，汞。

【实验步骤】

1. 毛细管半径的测量

选取一根长约10cm，孔直径约为0.2—1mm的厚壁毛细管，用热洗液洗净抽干，用针筒使毛细管内吸入约1cm长的汞柱，将此管放在一有与毛细管外径相近大小圆槽的平板上，槽边标有刻度。用读数显微镜测量汞柱长度，轻轻移动汞柱在毛细管中的位置，再测量汞柱长度。用此方法将汞柱自毛细管一端移向另一端，量取各不同位置时汞柱的长度。如果不同位置时所测汞柱长度很接近，说明毛细管直径均匀，可依下式计算毛细孔半径r。若汞柱长度相差太大，则一般将此管舍去不用，也可按下式计算出不同位置时毛细管半径值，作出半径与离毛细管某一端点距离的校正

曲线在实际测定时使用。测量完毕后，精确称量管中汞的质量。

$$r=\sqrt{\frac{m(1+0.00018t)}{13.596\pi l}} \qquad (7)$$

式中：m 为管中汞的质量，l 为汞柱长度，t 为实验时的温度(℃)。

为避免汞的意外散落，测量应在一大托盘中进行。

2. 毛细上升法测定水和苯的表面张力

毛细上升法测表面张力示意如图 1-1 所示。将毛细管和光学玻璃液槽先后用热洗液、水、蒸馏水、重蒸水洗净。向光学玻璃液槽内倒入一定体积的待测重蒸水(应取新蒸出不久的水)。将液槽放入恒温槽中，并调至水平。将毛细管垂直插入液槽中之重蒸水内（先插深些，然后再将毛细管稍稍升高，使管中液面自上而下退到平衡位置)，待温度平衡后用测高仪测量出毛细上升的液柱高度 h_0(测高仪的使用参见实验17附录)。在每一温度下至少测量2次，若数据差别太多（如超过 0.1mm)，说明毛细管不干净，应重新洗涤和测定。

依上法分别测定水和苯在 20、30 和40℃时的毛细上升高度。

3. 毛细高差法测定氯化钠水溶液的表面张力

毛细高差法测定液体表面张力示意如图 1-2 所示。

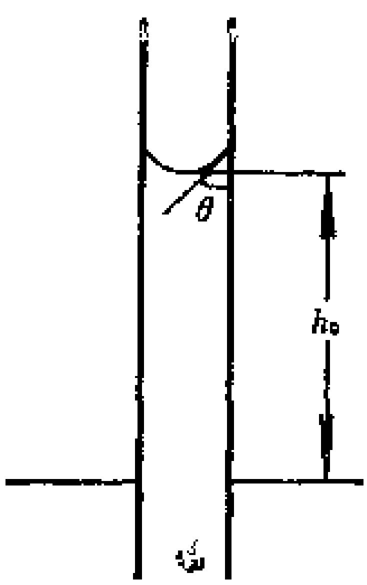


图1-1 毛细上升法测定表面张力示意图

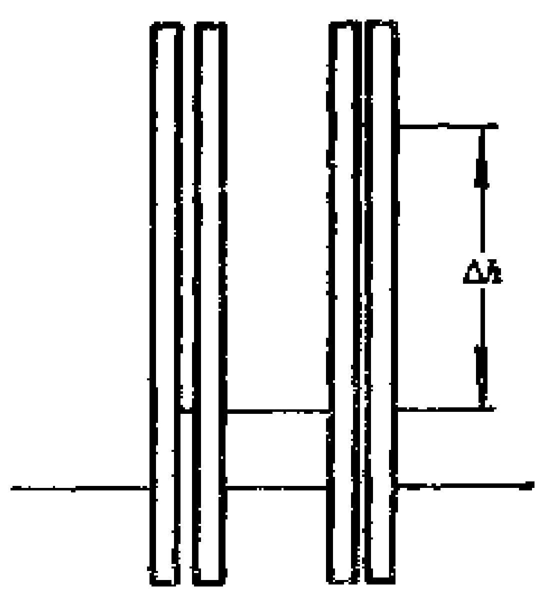


图1-2 毛细高差法测定表面张力示意图

选择两根半径不同的毛细管（如一根半径为0.1mm，另一根为0.6mm）洗净，垂直插入盛有重蒸水的光学玻璃液槽中，待温度和毛细上升高度平衡后，用测高仪测定两管中液面高度差。

按相同方法测量相同温度下0.5、1.0、2.0、3.0和4.0mol·l⁻¹浓度的氯化钠水溶液的毛细高差。

【结果处理】

1. 用表列出选用的3根毛细管以一端为起点不同位置相同量汞的汞柱长度，并依(7)式计算出毛细管半径。

2. 根据测出的水和苯在20、30和40℃的毛细上升高度h_0，依式(2)和(4)计算出不同温度下的表面张力值，与文献值比较。作表面张力与温度关系线，得出表面张力随温度的变化率。

3. 视实验温度下水的表面张力为已知值γ_0，根据测出的水的毛细高差值Δh_0和不同浓度时氯化钠水溶液的高差值Δh依式(6)计算各氯化钠水溶液的表面张力，并作表面张力与浓度关系图。讨论所得结果。

氯化钠水溶液的密度如表1-1所示。

表1-1　NaCl水溶液密度

密度 ρ	质量分数	浓　度 c		密度 ρ	质量分数	浓　度 c	
$g \cdot cm^{-3}$	m%	$mol \cdot l^{-1}$	$g \cdot l^{-1}$	$g \cdot cm^{-3}$	m%	$mol \cdot l^{-1}$	$g \cdot l^{-1}$
1.005	1	0.1720	10.05	1.101	14	2.636	154.1
1.012	2	0.3464	20.25	1.116	16	3.055	178.5
1.027	4	0.7026	41.07	1.132	18	3.485	203.7
1.041	6	1.069	62.47	1.148	20	3.927	229.5
1.056	8	1.445	84.47	1.164	22	4.380	256.0
1.071	10	1.831	107.1	1.180	24	4.864	283.2
1.086	12	2.228	130.2	1.197	26	5.325	311.2

注：本表引自 Артеменко, А. И 等编 "Справочное руководство по химии" Высшая Школа, Москва, 1990。

【参考资料】

[1] Harkins, W.D., Alexander,A.E., in "Technique of Organic Chemistry", (ed. Weissberger, A.) vol. I, Part I, Interscience Publishers Inc., New York (1959).

[2] Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surfaces", 3rd ed., New York (1976).

[3] "Advanced Practical Physical Chemistry" (University of Bradford) vol. I.

[4] Wilson, J.M., Newcombe, R.J., Demaro, A.R., Rickett, R.M.W., "Experiments in Physical Chemistry", Pergamon Press, London (1962).

[5] 周祖康，顾惕人，马季铭，"胶体化学基础"，北京大学出版社 (1987)。

实验2　滴体积法测定液体的表面张力和溶液表面吸附

【实验目的】

学习 Gibbs 公式及其应用；掌握滴体积法测定液体表面张力的原理和方法；测定水的表面张力及溴化十六烷基三甲铵水溶液表面吸附等温线。

【基本原理】

处于液体表面上的分子与在体相内的分子受力情况不同。在液体内部，分子间距离很小，吸引力很大，但它们可互相抵消。在表面上的分子没有被其它分子完全包围，故吸引力不能完全抵消，因而净受到一垂直指向液体内部的吸引力，在此力作用下液面有自行缩小的趋势。换言之，欲使液面扩大，需对体系做功。增加单位面积，对体系做的可逆功称为表面张力或表面（过剩）自由能，单位是 $J \cdot m^2$，它与 $N \cdot m^{-1}$ 在因次上是相同的。

纯液体的表面张力是温度和压力的函数，溶液的表面张力则还与溶液组成有关。水溶液的表面张力与其组成的关系大致有 3 种情况：① 随溶质浓度增加表面张力略有升高；② 随溶质浓度增加表面张力降低，且开始时降得快些；③ 溶质浓度低时表面张力就急剧下降，至某一浓度后表面张力几乎不再改变。以上 3 种情况溶质在表面上的浓度与体相中的都不相同，这种现象称为溶液表面吸附。

Gibbs 用热力学方法得出了在一定温度 T 时溶质的表面吸附量 $\Gamma_2^{(1)}$（或称表面过剩、表面浓度）与溶液的表面张力 γ、活度

a 的关系式，称为 Gibbs 公式

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{a}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial a}\right)_T \tag{1}$$

对于稀溶液，活度 a 可由浓度 c 代替，（1）式可写为

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{c}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_T$$

或

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial \ln c}\right)_T \tag{2}$$

由（2）式可知，若$(\partial\gamma/\partial c)_T<0$，则 $\Gamma_2^{(1)}>0$，溶质为正吸附；若$(\partial\gamma/\partial c)_T>0$，$\Gamma_2^{(1)}<0$，溶质为负吸附。通过实验若能测得表面张力与溶质浓度的关系，则可作出 γ-$\ln c$ 曲线，并在此曲线上任取若干点作曲线的切线，这些切线的斜率就是与其相应浓度的$(\partial\gamma/\partial\ln c)_T$，将此值代入式（2）便可求出在此浓度时的溶质吸附量 $\Gamma_2^{(1)}$。

将 Gibbs 公式应用于表面活性剂溶液，应当注意：① 对于非离子型表面活性剂，可直接应用（2）式计算表面吸附量；② 对于离子型表面活性剂，由于其在水溶液中的解离故计算比较复杂。1-1 型离子型表面活性剂在水溶液中基本完全电离，Gibbs 公式取

$$\Gamma_{\ominus} = -\frac{1}{2RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln c}\right)_T \tag{3}$$

或

$$\Gamma_{\oplus} = -\frac{1}{2RT}\left(\frac{\partial\gamma}{\partial\ln c}\right)_T \tag{4}$$

式中：$\Gamma_{\ominus}$ 和 $\Gamma_{\oplus}$ 分别表示负、正表面活性剂离子的表面吸附量。

滴体积法是测定液体表面张力的一种方便而又精确的方法。此法的基本根据是：当液体在毛细管端头缓慢形成的液滴滴落时

液滴的大小（体积或重量）与液体表面张力有关。Tate 提出联系液滴重量W和表面张力 γ 的关系式

$$W = mg = 2\pi r\gamma \qquad (5)$$

式中：m是液滴质量； g 为重力加速度； r 是毛细管半径，液体能润湿毛细管端平面时为管端外径，否则为管口内径。此式实际是认为液滴滴落时支持该液滴的力等于毛细管端周长与表面张力之乘积。但是，实验结果表明，液滴在形成过程中会形成圆柱形细颈，进一步收缩就会在此处断开。因此，在管端形成的液滴并不能全部滴落，而有一部分留在管端。此外，由于形成细颈时表面张力作用的方向与重力作用方向并不一致，而是有一定的角度，这也使得表面张力所支持的液滴重量变小。图 2-1 是液滴滴落时的高速摄影图。

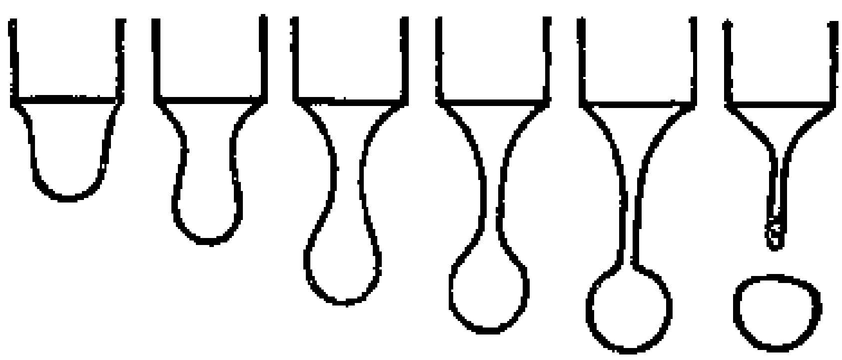


图2-1　落滴的高速摄影示意图

根据以上所述，用式（5）不能计算出正确的表面张力值，必须予以校正。即

$$W = 2\pi r\gamma \cdot f$$

f 为校正系数。若令 $F = 2\pi f$， 且将液滴重量换算为液滴体积，则有

$$\gamma = \frac{V\rho g}{r}F \qquad (6)$$

式中，V 为一滴液体的体积，ρ 为液体密度。实验证明，校正因子 F 是 V/r^3 的函数。因此，若测得液滴体积和毛细管半径即可从 F-V/r^3 表中（见附录 12）查出相应的 F 值，从而可计算出正确的表面张力值。

【仪器药品】

恒温槽，读数显微镜。

自制滴体积法液体表面张力测定管及辅助设备（大套管，液滴控制装置，放大镜等），容量瓶，移液管。

重蒸水，溴化十六烷基三甲铵。

【实验步骤】

1. 取一支 0.2ml（或 0.1ml）的刻度移液管[事先应使用毛细管半径测定法（参见实验 1）或液体称量法检验刻度是否精确]，用吹制玻璃仪器用喷灯将其下部吹起一小鼓泡，滴头部位若孔大可拉细并烧圆，然后将滴头用细金刚砂在玻璃板上或用细砂纸仔细磨平（用放大镜或读数显微镜检查滴头边缘不得有明显缺口）。滴头磨制好后用读数显微镜测量外径（$2r$）。旋转滴头，测量不同方向之外径，若数值相差不大，取平均值；若数值差别较大，说明滴头不圆，不能使用。

2. 用热洗液彻底清洗已选好的滴体积法移液管和外套管。在清洗和以后的实验过程中切忌磕碰滴头，若发现滴头边缘有损则应停止实验，重新磨平和测量外径。

3. 纯水表面张力的测定。在已洗净的外套管中加入数毫升重蒸水，将套管垂直插入恒温槽并固定之。调节恒温槽温度至25℃（或其它指定温度）。将干净的滴体积用移液管插入套管，滴头浸入水中，用乳胶管将滴体积用移液管和控制液滴下落的装置连接（见图 2-2）。这种控制装置可以选用大号针筒，也可用带有由可旋动螺杆控制的滑片以自由调节舒张的洗耳球。恒温 10min 以

后，用控制装置将水吸入移液管至满刻度以上少许，停止抽吸。提高滴体积测定管，使滴头离开液面约 1cm（以使悬滴不致触及液面）。用控制装置慢慢滴下一滴液体，此时滴体积测定管内液面应在刻度范围内。再极小心抽吸，侧面观察，使滴头上残留液体恰好全部吸入管中，记下测定管中液面所指的刻度读数（起始读数）。然后在不受震动的条件下极缓慢地滴下 2—3滴液体（液面应仍在刻度范围内，且离下端鼓泡有一定距离），在滴下最后一滴后，按上述方法将残液抽入测定管，记下相应读数（终止读数）。终止读数与起始读数之差值除以滴数即为每滴液体体积。如此重复若干次，使每滴体积基本平行（以纯水为例，每滴体积相差不得超过 0.0005ml）。应当注意的是，控制液滴的形成在开始时要快，如约 7/10—9/10 体积的液滴在很短时间内形成，其余部分形成要慢，使液滴自形成至下落的时间间隔控制在 3—5min 或更长。

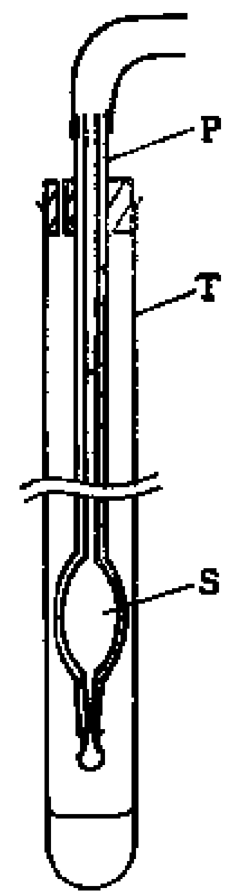


图2-2 滴体积法测定管示意图

P—滴体积测定管

T—大套管

S—待测液

4．溴化十六烷基三甲铵溶液的配制。精确称取一定量的经重结晶的表面活性剂样品，在 500ml 容量瓶中配制成约 $1.5\times10^{-3}mol\cdot l^{-1}$ 的溶液。再分别取此液 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0、17.5、20.0 和 22.5ml，在 25ml 容量瓶中冲稀至刻度备用。

5．溴化十六烷基三甲铵水溶液表面张力的测定。按步骤 3

相同的方法，自稀至浓依次测定溴化十六烷基三甲铵各水溶液的每滴体积。各溶液的测定都要重复至数据平行为止。每次更换溶液，测定管和大套管都应彻底洗净抽干，且用新的待测液涮洗若干次。

【结果处理】

1. 水的表面张力：根据测出的测定管滴头半径 r、每滴水的平均体积 V，计算出 V/r^3，由附录12查出相应的 F 值。再将实验温度下水的密度 ρ（见附录4）、r、F 和 V 值代入式(6)即可求得测定的水的表面张力 γ。将所得值与文献值(见附录4)比较。

2. 溴化十六烷基三甲铵水溶液的表面张力：用与1相同的方法计算各溶液的表面张力。因为是稀溶液，各液密度用水的数值代替。

3. 作表面活性剂溶液表面张力 γ 与浓度 c 的自然对数(γ-ln$c$)关系图，由图确定该表面活性剂的临界胶束浓度 cmc 值。

4. 在 γ-ln c 图上选若干点，作不同浓度时曲线的切线，依 Gibbs 公式(4)求出相应的表面吸附量。求出吸附量不再改变时(饱和吸附)每个分子所占面积。

5. 列表表示实验数据和处理结果。

【参考资料】

〔1〕 赵国玺，"表面活性剂物理化学"，北京大学出版社(1984)。
〔2〕 Harkins, W.D., "The Physical Chemistry of Surface Films", Reinhold, New York (1952).
〔3〕 朱玻瑶，赵国玺，化学通报，6, 341 (1981)。

实验3　滴外形法测定油-水界面张力和油-水界面吸附量的计算

【实验目的】

掌握滴外形法测定油-水界面张力的原理、测定方法和Gibbs公式在液-液界面上的应用。

【基本原理】

两相界面如果是曲面，则界面两边压力不等，曲面压差

$$\Delta P = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{1}$$

这是 Laplace 公式。式中：γ 为界面张力，R_1、R_2 为2个主曲率半径。若曲面不是球面，则曲面各处的 ΔP 不等，ΔP 是位置函数，式(1)变成

$$\Delta P = \gamma[R_1^{-1}(x,y,z) + R_2^{-1}(x,y,z)] \tag{2}$$

如果曲面是轴对称的，则自解析几何可得

$$R_1^{-1} = \frac{\mathrm{d}^2z/\mathrm{d}x^2}{[1 + (\mathrm{d}z/\mathrm{d}x)^2]^{3/2}} \tag{3}$$

$$R_2^{-1} = \frac{\mathrm{d}z/\mathrm{d}x}{x[1 + (\mathrm{d}z/\mathrm{d}x)^2]^{1/2}} \tag{4}$$

许多重要体系具有轴对称性，因此此处只讨论这一情况。将式(3)和式(4)代入式(2)得一复杂微分方程，此方程的解表示轴对称界面形状和界面张力的关系。因此，可通过液滴形状来测定界面张力。对于平面上的液滴（如图3-1），取曲面顶点O处为

坐标系的原点，曲面上任意一点 S 的 2 个主曲率半径：一在纸平

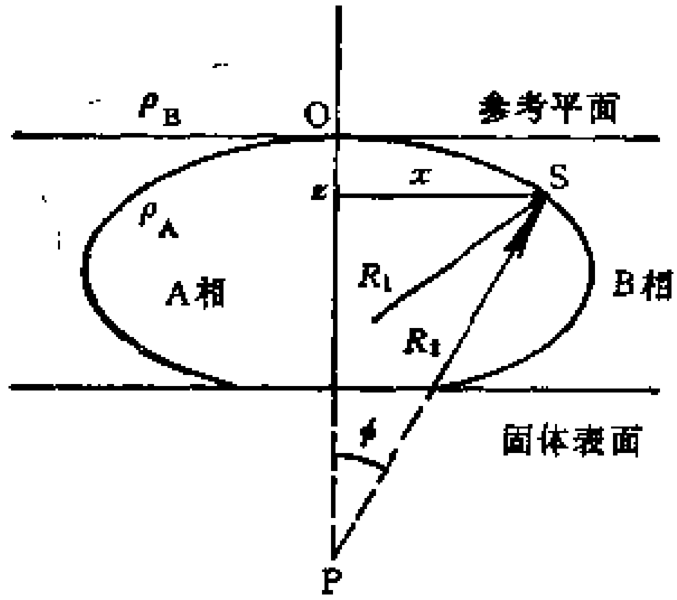


图3-1　具有对称轴（OP）的表面坐标的规定

面内（R_1），一在垂直于纸的平面内（R_2）。 x 为点 S 围绕 z 轴的旋转半径。从图上可以看出

$$R_2 = \frac{x}{\sin\phi} \tag{5}$$

因曲面是轴对称的，液滴顶点 O 处两主曲率半径应相等。如果用 b 表示 O 点的半径，则 O 点曲面压差为

$$(\Delta P)_0 = \frac{2\gamma}{b} \tag{6}$$

S 点的曲面压差等于 A 相和 B 相在 S 点的压强差，相对于通过顶点的参考平面的压强（下标 0 ）而言，在 A 相中 S 点的压强为

$$P_A = (P_A)_0 + \rho_A gz \tag{7}$$

在 B 相中 S 点的压强为

$$P_B = (P_B)_0 + \rho_B gz \tag{8}$$

故在 S 点的 ΔP 等于

$$\begin{aligned}(\Delta P)_S &= P_A - P_B = (P_A)_0 - (P_B)_0 + (\rho_A - \rho_B) gz \\ &= (\Delta P)_0 + \Delta\rho gz \end{aligned} \tag{9}$$

将式(6)代入式(9)，得

$$(\Delta P)_S = \frac{2\gamma}{b} + \Delta\rho g z \tag{10}$$

将式(5)和式(10)代入式(1)，得

$$\gamma\left(\frac{\sin\phi}{x} + \frac{1}{R_1}\right) = \frac{2\gamma}{b} + \Delta\rho g z \tag{11}$$

此式即 Bashforth-Adams 方程，它表示了液体界面张力与液滴形状的基本关系。若用 γ/b 除式(11)两边，则得

$$\frac{\sin\phi}{x/b} + \frac{1}{R_1/b} = 2 + \beta\,\frac{z}{b} \tag{12}$$

式中 $\beta = \Delta\rho g b^2/\gamma$，它是表征液滴形状的因子，故称形状因子。式(3)和式(12)组合是一微分方程。Bashforth 与 Adams 以 β 和 ϕ 作为参数，求得了此方程数值解。方法是把 β 为0.125至100，ϕ 为 $0° < \phi < 180°$ 时的 x/b 和 z/b 值编制成 Bashforth-Adams 表。根据此表可从理论上作出 β 和 b 不同的滴外形标准图。然后将实验所得滴外形与理论计算滴外形图在最大直径相等条件下比较，找出描述实验液滴外形的 β 值。有了 β 值，则可从 Bashforth-Adams 表中查出 $\phi = 90°$ 时 x/b 值，而 x 值（一般称 $\phi = 90°$ 时 x 为赤道半径）可实验测定，因而 b 值可得。将 β、b 值代入 $\beta = \Delta\rho g b^2/\gamma$ 式中即可求出界面张力。此法精确，但非常麻烦，一般不用。Parvatikar 和 Tawde 根据 Bashforth-Adams 表导出了 a^2/x_e^2 与 z_e/x_e 的函数关系表（Parvatikar-Tawde 表）。这里，a 是毛细管常数，x_e 是赤道半径，z_e 是赤道中心至顶点的距离(见图3-2)。此函数关系表非常有用，因为界面张力与毛细管常数有下面关系

$$\gamma = \frac{1}{2}\Delta\rho g a^2 \tag{13}$$

式(13)可改写成下面形式

$$\gamma = \frac{1}{2}\Delta\rho g x_e^2 \cdot \frac{a^2}{x_e^2} \tag{14}$$

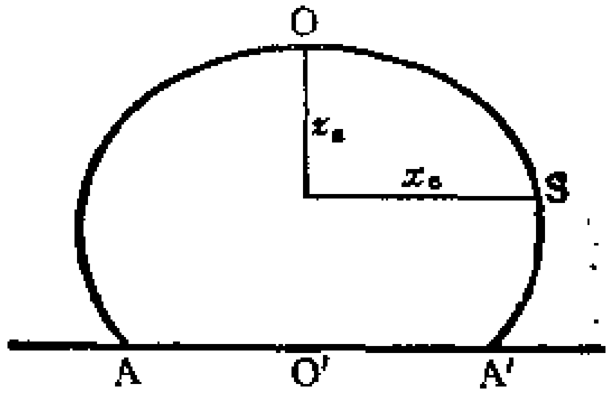


图3-2 躺滴剖面图

很明显，实验中只需测定 x_e、z_e，即可通过 z_e/x_e 从 Parvatikar-Tawde 表中查出 a^2/x_e^2，因而可用式(14)计算界面张力。此法没有前面方法准确，但非常方便，是测界面张力常用方法。此法特别适用于吸附平衡要较长时间才能达到体系。本实验即用此法测定界面张力。

对于界面吸附，油-水界面和气-液界面情形相似，只要测定 γ-log c关系，就可利用 Gibbs 公式计算吸附量。对于稀溶液，Gibbs 公式是 $-d\gamma = RT\Gamma \, d \ln c$，其中 c 是表面活性剂在水相(或油相)中平衡浓度。对于气-液界面 c 可用原始浓度，但对液-液界面，油-水两相接触后，表面活性剂在油-水两相间要重新分配。因此，体系达平衡后，水(或油)相浓度与原始浓度不同。此时，在应用 Gibbs 公式时，不能用溶液原始浓度代平衡浓度。但在实验过程中控制油水两相体积比为常数，则可证明

$$c = c_0 K_D R/(1 + K_D R) \tag{15}$$

式中：c_0 和 c 分别为表面活性剂在水相的原始浓度和平衡浓度，K_D 为表面活性剂在油水两相分配系数，R 为水油两相体积比。若 c_0 和 c 分别是表面活性剂在油相的原始浓度和平衡浓度，则可得

$$c = c_0/(1 + K_D R) \tag{16}$$

由此可见：不管 c_0 和 c 是水相还是油相的浓度，只要 K_D 是常数，不随浓度而变，则固定 R 时的 γ-ln c_0 图与 γ-ln c 图的斜率

是一样的。因此可直接由 γ-ln c_0 图求Γ，而不必测定平衡浓度。

【仪器药品】

读数显微镜，有机玻璃空气恒温箱，玻璃方槽，聚四氟乙烯片，带磨口塞锥形瓶。

Triton X-100，正庚烷。

【实验步骤】

1. 用电导水配制浓度在1.5×10^{-7}—2.0×10^{-3}mol·l^{-1}之间 Triton X-100 水溶液 9—10 个。

2. 取等体积 Triton X-100 水溶液和正庚烷放入带磨口塞锥形瓶中，在 25℃恒温 1 周（要经常轻轻摇动溶液），使表面活性剂在油-水两相达分配平衡。

3. 用洗液浸洗玻璃槽和聚四氟乙烯片（后者在洗液中放置3—5分钟即可，时间不能太长），然后洗净、干燥待用。

4. 正庚烷-水界面张力测定。将玻璃槽放置在可升降平台上，用金属镊子（镊子尖端应在煤气灯上灼烧以去油污）将聚四氟乙烯片夹入玻璃槽中，加入正庚烷，然后用滴管在聚四氟乙烯片上置一水滴（水滴大小控制在使 z_e/x_e 在 0.52—0.63 之间，在此范围实验误差最小），调水平使液滴在聚四氟乙烯片上不移动。用有机玻璃空气恒温箱罩上整个体系进行恒温。用读数显微镜测定 x_e 和 z_e，根据 z_e/x_e 从 Parvatikar-Tawde 表中查出a^2/x_e^2，然后利用式（14）计算正庚烷-水界面张力。若界面张力值为 50 ± 0.5mN·m^{-1}，则一切正常，可进行下面实验。

5. 用同样方法测 Triton X-100 水溶液和正庚烷的界面张力。

【结果处理】

1. 按下面格式处理数据。

表面活性剂浓度	x_e	z_c	z_c/x_c	a'/x_e^2	γ
⋮					

2. 作 γ-log c_1 曲线，求 Triton X-100 在油-水界面上吸附量和分子所占面积。

【参考资料】

[1] Paddy, J.F., in "Surface and Colloid Science", vol. I, Matijevic, E. ed., Wiley-Interscience, New York, 151(1969).

[2] 李外郎，潘传斌，顾惕人，油田化学，3，4，252（1986）。

[3] Hiemenz, P.C., "胶体与表面化学原理"，（周祖康，马季铭译），北京大学出版社，257（1986）。

实验4　最大气泡压力法测定溶液表面吸附等温线

【实验目的】

学习 Gibbs 公式及其应用；掌握最大气泡压力法测定溶液表面张力的原理及方法；用最大气泡压力法测定不同浓度丁醇水溶液的表面张力，计算表面吸附量，得出表面吸附等温线。

【基本原理】

描述吸附量、表（界）面张力和溶液活度之间关系的公式是 Gibbs 方程，该方程自热力学理论导出，适用于各种界面。对于二组分稀溶液，Gibbs 方程可表述为

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}c} \tag{1}$$

或

$$\Gamma = -\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}\ln c} \tag{2}$$

式中：Γ 为吸附量，c 为溶液的平衡浓度，$\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}c$ 为溶液表面张力随溶液浓度变化率，T 为吸附温度(K)，R 为气体常数。

由 Gibbs 方程可知，当 $\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}c>0$ 时，$\Gamma<0$，即为负吸附；当 $\mathrm{d}\gamma/\mathrm{d}c<0$ 时，$\Gamma>0$，即为正吸附。表面活性剂都能显著降低水的表面张力，故在水面上必为正吸附。换言之，表面活性剂溶液的表面浓度必大于其体相浓度。

Gibbs 方程适用于各种界面，对于液体表面和液-液界面，表

（界）面张力和浓度易于测定，从而可方便地计算出吸附量。根据吸附量值还可以推算出每个吸附分子在表（界）面上所占据的平均面积，由此数值和吸附分子的结构又可了解和推测吸附分子排列的紧密程度和定向状况。实验结果表明，随着表面活性剂浓度的增加，在表面上吸附的表面活性剂分子从无一定取向的平躺状态逐步变为倾向于垂直定向排列的状态。当然，即使在定向排列时分子所占面积仍大于由结构数据算出的分子截面积，这是因为在液体表面上仍可能有溶剂分子的存在。

应用 Gibbs 方程计算吸附量的具体方法是：测定表面活性物质的溶液的表面张力 γ 与浓度 c 的关系，作 γ-c 或 γ-$\ln c$ 图（图4-1）。由图4-1 a可知，表面活性物质的浓度很低时 γ 随 c 的增加急剧下降，以后变化缓慢，达临界胶束浓度 cmc 时 γ 不再改变。过与 c_1 相对应的 γ-c 曲线上 A 点作该曲线之切线，其斜率即与 c_1相

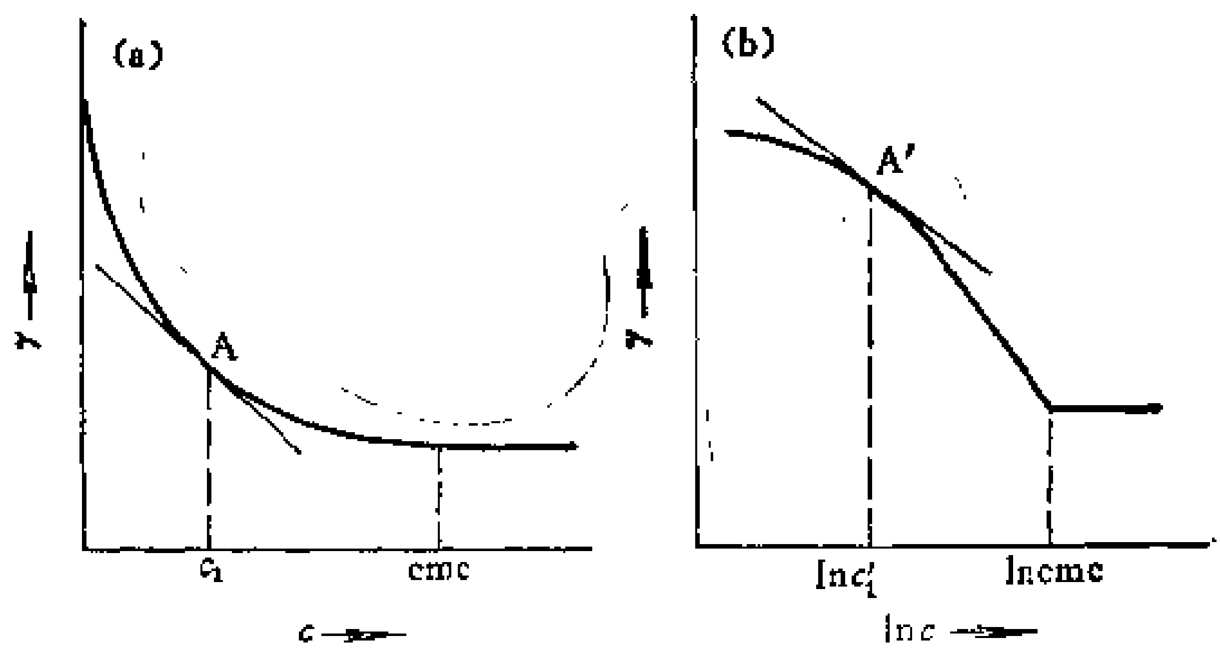


图 4-1　表面活性物质表面张力与浓度关系面

应之 $d\gamma/dc$，依式(1) 可求出浓度 c_1 时之吸附量。有时应用 γ-$\ln c$ 图（图4-1 b）更为方便。由此图可知，当 c 达一定值后曲线趋于直线，达 cmc 后曲线变为水平折线。在此线上作切线，利用与前相同方法依式(2) 处理亦可求得不同浓度时之吸附量。

在一定温度下，吸附量与平衡浓度的关系式称为吸附等温式。Langmuir 吸附等温式可描述表面活性物质在溶液表面上的吸附

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty b c}{1 + b c} \tag{3}$$

式中：Γ 是平衡浓度为 c 时之吸附量，Γ_∞ 为极限吸附量，b 为吸附常数。上式可化为直线形式

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{b\Gamma_\infty} \tag{4}$$

由此式可知，若服从 Langmuir 等温式，以 c/Γ 对 c 作图应得一直线，该直线斜率的倒数即为 Γ_∞。

由任一浓度 c 所求出之吸附量可计算出在表面上每个吸附分子所占据的面积 q_c

$$q_c = 1/\Gamma N_A \tag{5}$$

N_A 为 Avogadro 常数。显然，在极限吸附时每个吸附分子所占的面积 q 应为

$$q = 1/\Gamma_\infty N_A \tag{6}$$

测定液体表面张力的方法很多，本实验用最大气泡压力法。这一方法是将一毛细管刚好与待测液液面接触，在毛细管内加压（或毛细管外减压）管端将在液体内形成一气泡，压力大到一定值时管端气泡破裂吹出，压力突然下降。根据 Laplace 方程，最大压力差 ΔP 与液体表面张力 γ 及毛细管半径 R 有下述关系

$$\Delta P = 2\gamma/R$$

或

$$\gamma = R\Delta P/2 \tag{7}$$

因此，只要测定了毛细管半径 R 和形成气泡时的最大压力差 ΔP 原则上即可求出 γ。

最大气泡压力法设备简单，计算方便，但此法是一种准动态方法，不适用于测定达到平衡慢的体系。

本实验用最大气泡压力法测定不同浓度丁醇水溶液的表面张力，根据 Gibbs 方程计算吸附量，作吸附等温线，并用 Langmuir 方程处理结果，求出极限吸附量 Γ_∞ 和极限吸附时每个吸附分子占据的面积 q。

【仪器药品】

毛细管，带支管试管，大试剂瓶，T形三通活塞，压力计，梨形充气球，容量瓶，烧杯，移液管。

正丁醇。

【实验步骤】

1. 一种最大气泡压力法测定表面张力的装置如图4-2所示。

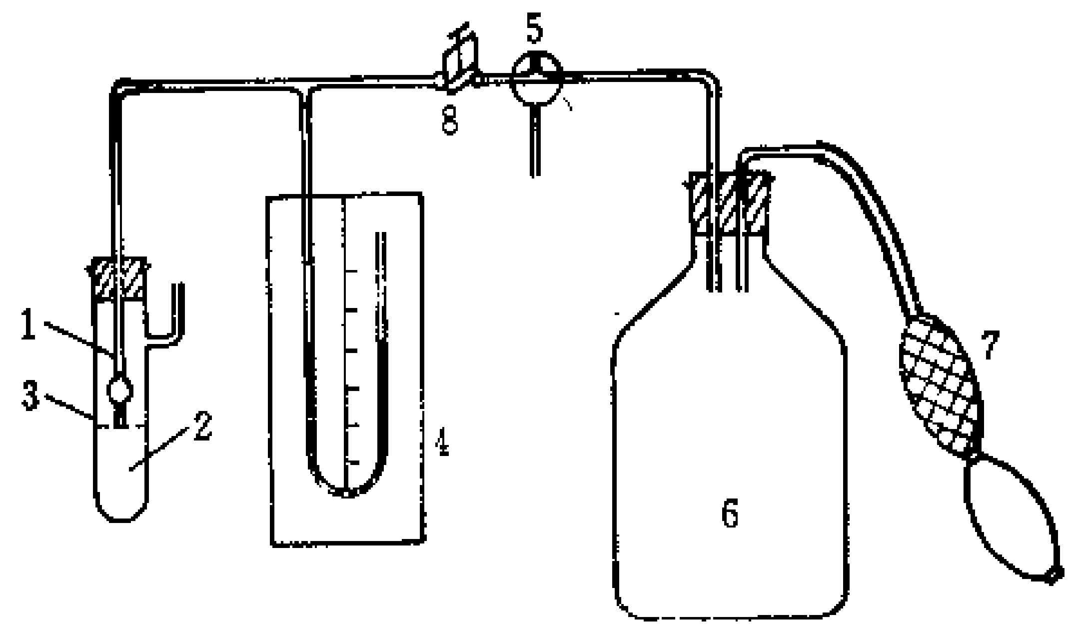


图4-2 最大气泡压力法测定表面张力装置示意图

1—毛细管 2—待测液 3—带支管试管 4—压力计 5—三通活塞 6—储气瓶 7—梨形充气球 8—螺旋夹

毛细管尖端需用细号砂纸磨平。为便于观测，压力计中可装用带色的水，且背衬以刻度标尺。

测定时按图连接好仪器，使毛细管尖端恰与待测液液面接

触。关闭活塞5，使瓶6与大气和毛细管均不接通。用梨形充气球向瓶内充气。调节活塞5和螺旋夹8使储气瓶6和毛细管接通，控制5和8使气泡一个个均匀地形成（不连续成泡）。观察压力计，与气泡形成和破裂的同时，液柱差升至最大后又突然下降。测得最大液柱差 h，原则上即可计算液体的表面张力

$$\gamma = \frac{R}{2}h$$

R 为毛细管半径。若用同一支毛细管测定不同溶液的表面张力，则计算变得简单。对于第一种和第二种溶液，表面张力和最大压差分别为 γ_1、γ_2、h_1 和 h_2

$$\gamma_1 = \frac{R}{2}h_1, \qquad \gamma_2 = \frac{R}{2}h_2$$

故 $$\gamma_1/\gamma_2 = h_1/h_2$$

若第一种液体的表面张力 γ_1 为已知的，则

$$\gamma_2 = \gamma_1\frac{h_2}{h_1}$$

通常纯水的表面张力可自手册中查出，故其它溶液的表面张力可自用同一支毛细管测出的纯水的和溶液的最大压差求得。

2. 在11个50ml容量瓶中配制0.02、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45和0.50mol·l^{-1}正丁醇水溶液。

3. 小心地用热洗液浸洗毛细管和带支管试管。洗干净后，在带支管试管中加少许重蒸水。将毛细管与装置系统连接，并使其尖端恰与水面接触。小心地调节螺旋夹8使气泡缓慢均匀地形成，观测并记录最大压差（多次读数，取平均值）。

4. 从稀至浓依次测定正丁醇水溶液的最大气泡压差值。

5. 记录实验温度。

【结果处理】

1．根据实验温度时水的表面张力 γ 值（参见附录 4）、测出的最大压差和各丁醇水溶液的最大压差值计算出不同浓度丁醇水溶液的表面张力。

2．作 γ–c 图，在曲线任取 >10 个点作曲线的切线，求出相应浓度时之吸附量 Γ。依(5) 式求出相应的分子面积 q_c。

3．作 Γ–c 图（吸附等温线）和 c/Γ–c 图，后者应为直线，由其斜率和截距求出极限吸附量 Γ_∞ 和吸附常数 b 值。依 (6) 式求出 q。

4．以表格形式记录和表示实验数据和结果。

【参考资料】

[1] Путилова, И. Н., «Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии», Высшая школа, Москва (1961).

[2] 周祖康，顾惕人，马季铭，"胶体化学基础"，北京大学出版社(1987)。

[3] Padday, J. F., in "Surface and Colloid Science", vol. I, Wiley, New York, 141(1969).

实验5　不溶物单分子膜分子面积的估测和π-A等温线的测定

【实验目的】

掌握表面压的概念，了解不溶物单分子膜的各种状态；学习一种测定表面压的方法；用一种简易方法测定几种两亲性有机物的分子截面积和分子长度；利用垂直吊片式膜天平测定硬脂酸、棕榈酸和胆固醇的π-A关系曲线，求出各分子的截面积。

【基本原理】

不溶或难溶于水的极性有机物（如高级脂肪醇、酸、酯等）溶于有机溶剂中，将此液滴加于干净的水面上，有机溶剂挥发，极性有机物在水面上自动展开，形成单分子层膜。在膜形成时表现出对水面上之浮物有推动力，成膜分子作用于1cm浮物上之作用力称为表面压（力），通常以π表示。π的大小在数值上等于因形成单分子膜使水的表面张力降低的数值

$$\pi=\gamma_0-\gamma$$

式中：γ_0是纯水的表面张力，γ是形成膜后水的表面张力。

在水面上铺展有一定量的不溶物后，改变水面的面积（即改变膜中每个不溶物分子所占据的面积A），π值也相应有所变化，这样可以得到π-A关系曲线。典型的π-A关系曲线如图5-1所示。由图可知，当每个不溶物分子占据的面积很大（如$A>40\text{nm}^2$）*时，π值很小（如$\pi<0.1\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$）。此时不溶物

* $1\text{nm}=10\text{Å}$，$1\text{nm}^2=100\text{Å}^2$。

分子具有二维气体性质，其π-A关系可用$\pi A=kT$描述（图5-1中G段），此种状态的膜称为气态膜。L_1-G段表示

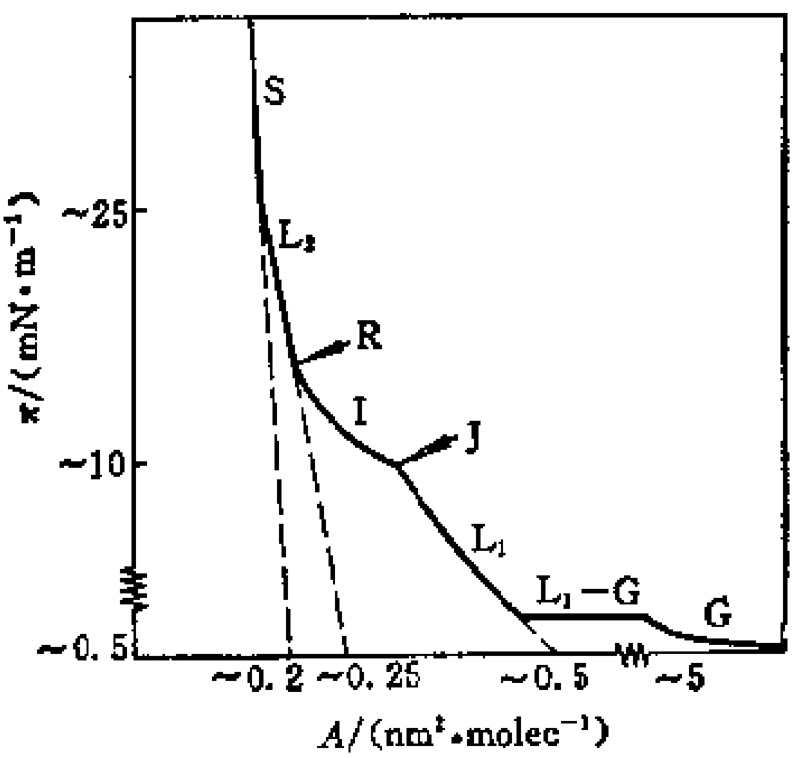


图5-1 典型的π-A关系曲线

随A的减小π几乎不变，代表气-液两相平衡的状态，称为气液平衡膜。L_1、I和L_2段表示的膜分别称为液态扩张膜、转变膜和液态凝聚膜。当A小到相当的数值时分子间几乎无空隙可压缩，此时的不溶物极性分子近似直立于水面。这种膜的可压缩性极小，如固态一样，称为固态膜（S段）。将S段直线外延至$\pi=0$处，即可求出每个不溶物分子的截面积。

实验证明，并非任何不溶物都可得出图5-1中所示的各种状态的膜。呈现的膜的类型与不溶物分子结构有关。对于同一种不溶物在不同的条件下所得膜的状态也可有所不同。

如果能用简便的方法得到形成饱和单分子层时不溶物所占据的总面积S和占据该面积的不溶物的量W，可以方便地计算出每一个不溶物分子的截面积σ。若辅以该不溶物的密度d数据，即可求出分子的长度l。计算公式如下

$$\sigma=\frac{S}{N}\frac{M}{W}$$

$$l = \frac{W}{S\ d}$$

式中：M 是不溶物的分子量，N 为 Avogadro 常数。

本实验内容包括：① 在已知面积的干净水面上滴加已知浓度的不溶物（十八醇、硬脂酸、棕榈酸和胆固醇）溶液，直至形成饱和单分子层膜为止，根据所加不溶物的量和所占面积计算各种分子的截面积 σ 和长度 l；② 用垂直吊片式膜天平测定硬脂酸、棕榈酸和胆固醇单分子膜的 π-A 关系曲线，并求出各分子的截面积。

实验 5-1　不溶物单分子膜分子面积的估测

【仪器药品】

玻璃圆盘（直径不小于 15cm，可用大号培养皿），长玻璃条，双磨口储液瓶，2ml 注射器。

苯，十八醇，硬脂酸，棕榈酸，胆固醇（所用药品均应经纯化处理）。

【实验步骤】

1. 将熔融的石蜡均匀地涂在干净的玻璃圆盘和长玻璃条上，盘边和玻条边缘也要涂上。

2. 准确配制十八醇、硬脂酸、棕榈酸和胆固醇的苯溶液（浓度为 0.02%）。溶液置于双磨口储液瓶中备用。双磨口储液瓶有内外两道磨口，可减少溶剂挥发，使溶液浓度保持不变。

3. 用注射器吸取 1.5ml 苯，向已准确称重的小磨口锥形瓶中垂直滴入 100 滴。盖好瓶塞，再称重。重复几次至数据平行。计算出所用针头每滴液体的质量。

4. 将涂蜡圆盘注满干净的水（干净的自来水即可），使

水面凸出盘沿。在水面上均匀地轻撒少量滑石粉。用涂蜡玻条紧贴圆盘边沿轻刮水面，滑石粉及部分表面上的水被刮掉（可借助观察表面是否还残留有滑石粉，以判断水面的干净）。用急水流冲洗玻条，再刮圆盘水面，如此反复，直至将滑石粉及水面上可能存在的污物全部刮掉。

5. 用已测定过每滴质量的注射器取十八醇-苯溶液1ml，垂直均匀地滴在圆盘干净的水面上。必须待前一滴铺展挥发后再滴后一滴。认真观察滴加液体的铺展情况，直至滴下的一滴不再铺展为止。记下滴加的液滴数，减去未能铺展的一滴即为实际在水面上铺展的液滴数。有时最后一滴仍可能有部分铺展，则可酌情减去半滴或其它数值。

6. 重复实验步骤4和5，至数据平行。

7. 依实验步骤4~6，测定硬脂酸、棕榈酸和胆固醇在圆盘水面上形成饱和单分子层膜所用苯溶液的滴数。

8. 度量玻璃圆盘的内径。

【结果处理】

1. 根据滴加溶液的滴数和每滴液体的质量（近似等于每滴纯苯的质量）计算所滴加液体的质量；再根据4种溶液的浓度计算各自形成饱和单分子层膜时4种物质的质量 W(g)。

2. 根据圆盘内径计算水面面积（cm^2）。

3. 依基本原理部分所述的公式计算所测4种物质的分子截面积和分子长度。十八醇、硬脂酸、棕榈酸和胆固醇的分子量依次为270.5、284.5、256.4、386.7，密度为0.8124、0.847、0.849、1.067（$g \cdot cm^{-3}$）。

4. 比较所得结果，并给予适当解释。

实验 5-2　不溶物单分子膜 π-A 等温线的测定

【仪器药品】

自装垂直吊片式膜天平。

涂有石蜡的玻璃条，双磨口储液瓶，微量注射器。

苯，硬脂酸，棕榈酸，胆固醇（所用药品均应纯化）。

【实验步骤】

1. 垂直吊片式膜天平装置如图 5-2 所示。装置分为上下

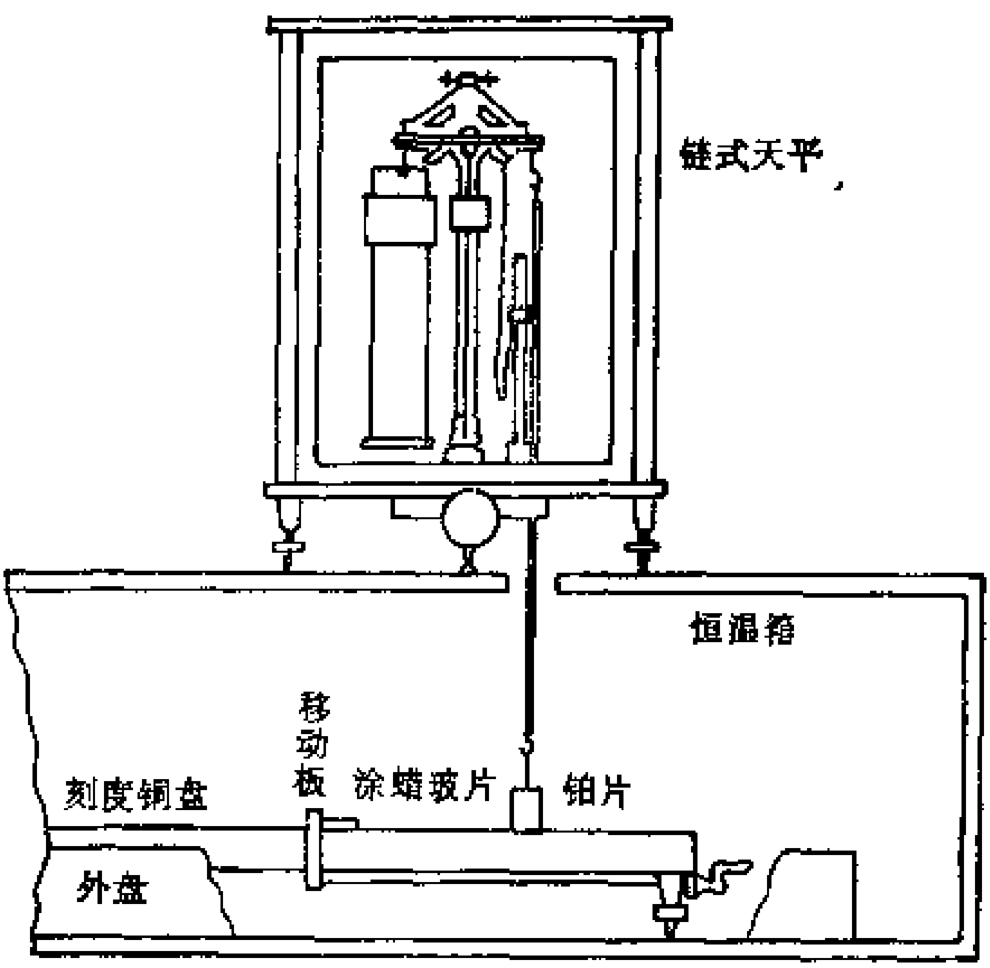


图 5-2　垂直吊片式膜天平装置示意图

两部分。上部为测量所用的链式天平（也可用普通分析天平改装），左盘放置砝码，右臂上挂有一总量相当于 100mg 的链码，同时还挂有一不易锈蚀的金属杆，该杆下端挂有一长约 5cm 宽约

2cm 的铂片（或云母片）。下部为成膜部分，主要由铜制长方形浅盘（50×20cm）和其下的大金属外盘构成。铜盘的宽度经准确测量；铜盘的长边上标有长度刻度和由移动把手控制的移动装置，它可带动盘上涂蜡玻片移动以改变成膜水面的面积；铜盘的四脚有可调螺钮，以保证实验时盘面保持水平。大金属外盘是用来盛接刮水面时流出的水的。实验时铂片应能垂直插入液体中，但不得与盘底接触。

设铂片的厚度为 t，长度为 l，插入液体的深度为 h，液体的密度为 ρ，表面张力为 γ。当测量天平平衡时左臂上悬挂的盘和砝码的总重量应等于右臂上悬挂的金属杆、铂片、链码的总重量及表面张力减去铂片插入液体部分所产生浮力之总和。即为

$$W_l g = W_r g + 2\gamma(t+l)\cos\theta - \rho ghtl$$

式中 $W_l g$ 是天平左臂悬挂物之总重量，$W_r g$ 是右臂悬挂的金属杆、铂片及施加链码之总重量，θ 是液体与铂片的接触角。由上式可得

$$\gamma = \frac{(W_l - W_r + \rho htl)g}{2(t+l)\cos\theta}$$

原则上由上式即可计算成膜前后的表面张力，从而求出表面压。

在应用垂直吊片式膜天平测定表面压时，只要每次测定都使天平指针指零，即 h 值相同，且假设 $\theta = 0°$，可使上式简化为

$$\Delta\gamma = \pi = \frac{g\Delta W_l}{2(t+l)}$$

ΔW_l 为成膜前后（纯水表面和滴加不溶物后的表面）两次砝码质量的差值。由于 $t \ll l$，故又可简化为

$$\pi = \frac{g\Delta W_l}{2l}$$

2. 配制不溶物溶液。配制硬脂酸、棕榈酸和胆固醇的苯溶液（浓度在 0.02—0.04g/100ml 苯的范围内）。为避免杂质的影

响，各试剂均应纯化。配制时称量要十分精确，且要尽可能防止苯的挥发。所得溶液置于双磨口储液瓶中备用。

3．将铜盘和玻璃条均匀地涂一薄层干净的石蜡．铂片在实验前应用温热洗液洗净。

4．向铜盘中注满干净的水，水面稍高于盘边而不流出。在可移动隔板前放置一片涂蜡玻条。用另一涂蜡玻条沿盘边轻刮液面，刮下的水流入外盘中。用急水流冲洗玻条，再刮液面。如此反复刮 7—10 次，以保证液面干净。

5．将干净的铂片挂在天平右臂下的金属杆上，部分铂片浸于液体中。开启天平，增减砝码和链码使指针指零处。旋转移动杆把手使移动板带动玻条移动至距铂片几厘米处，再开启天平，观察指针变化。若指针基本仍指零处，说明水面已刮干净，可进行以下的实验；否则应再重复步骤 4，直至液面干净为止。

6．将玻条退回至距铂片 25—35cm 处，开启天平，调节砝码和链码使天平指针指零，记下砝码和链码数值。用微量注射器向液面滴加一定量（如 0.2ml）已知浓度的硬脂酸-苯溶液，待苯挥发后（约几十秒钟）开启天平，记下指针指零时砝码和链码数值，此值应与纯水表面时的相差很小。

7．旋转移动把手，使玻条移动减小液面面积。开始时每移动2cm 测量一次，记下每次的砝码和链码值．待两次移动间链码变化10mg 以上时，改为移动 0.5cm（或更少）测量一次，直至呈现无规则变化时停止实验。

8．重复步骤 4—7，使数据稳定。

9．用与实验步骤 4—8 相同的步骤测定棕榈酸和胆固醇的结果。将所得结果记入数据表中。记录实验温度。

【注意事项】

1．本实验之链式天平与一般分析天平应用方法相似，只是在左盘加减砝码，链码的增减应小心缓慢。

2．在整个实验过程中不得使水面和铂片被手或其它物质沾污。

3．实验过程中摇动移动把手动作要轻，切忌使盘中水外流。若在滴加不溶物后，铜盘中水外流，应重做实验。

4．不溶物溶液应在干净水面各部分滴加，以保证铺展迅速，成膜均匀。

5．两次测量时间间隔尽可能大致相近。

6．更换溶液和结束实验时，微量注射器要用纯苯洗净。

【结果处理】

1．用下表记录数据

不溶物：______　浓度：______　加入体积：______

实验温度：______　液面宽度：______

	砝码重 $(W_1)_1$ / g	砝码重 $(W_1)_2$ / g	$(W_1)_1-(W_1)_2$ / g	ΔW_1 / g	液面长 l / cm	液面面积 S / cm²	π / mN·m⁻¹	分子面积 A / nm²·分子⁻¹
水				0			0	0
加不溶物后								

2．依下式计算不同 π 值时之分子面积 A

$$A=\frac{SM}{6.023m}\times10^{-9}(\text{nm}^2\cdot\text{分子}^{-1})$$

式中：m 为液面上不溶物质量(g)，M 为不溶物的分子量，S 为不溶物占据的液面面积(cm²)。

3. 作 π–A 图，将固态膜线段外延至 $\pi=0$ 处，求出各不溶物分子的截面积。

【参考资料】

[1] Harkins, W. D., "Physical Chemistry of Surface Films", Reinhold, New York (1954).

[2] Jaycock, M. J., Parfitt, G. D., "Chemistry of Interfaces", John Wiley & Sons, New York (1981).

实验6 不溶物单分子膜的流变性质

【实验目的】

通过实验了解表面粘度的物理意义和测定方法的基本原理，掌握用表（界）面粘弹性仪测定表面不溶物膜流变性质的方法。

【基本原理】

表（界）面粘度是单分子膜的重要性质，它的大小决定于成膜分子排列紧密程度、成膜分子间相互作用力大小和是否有结构形成。如果成膜分子间有复合物形成或成膜分子为高聚物，则表（界）面粘度较高，而且膜有可能具有弹性。表（界）面粘度是单分子膜强度的反映，因而对泡沫和乳状液的稳定性有很大的影响。大量实验事实说明，表（界）面膜粘度大时，泡沫和乳状液也较稳定。

1．表面粘度

表面粘度可分为表面膨胀粘度和表面切变粘度。前者反映表面膨胀或压缩时，表面张力梯度对单分子膜形变的影响；后者是单分子膜发生切变变形、膜内部相对运动时阻力大小的衡量。本实验测定的是切变粘度。与体相粘度相似，表面切变粘度（以后简称表面粘度）也可用下式来定义

$$\tau = \eta^s \frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}y} = \eta^s D \qquad (1)$$

式中：τ 是单位长度上所加切应力；D 是单分子层内部发生相对运动时速度梯度（切变速度）；η^s 是比例常数，此处称表面粘度，其单位是 $\mathrm{Nm^{-1}s}$。

本实验用旋转和自由衰减振动两种方法测定表面粘度。

① 旋转法。测定装置如图6-1所示。当盛溶液的外筒转动时，存在于外筒和内筒之间单分子层亦随着外筒转动而作圆周运动，但各层转动速度不同。作圆周运动的单分子层给内筒施一力矩，使内筒发生偏转。当单分子层所施力矩与悬吊内筒的扭力丝的扭力矩平衡时，内筒转动停止，内筒偏转角（θ）可由图6-1中安装在内筒上端的反射镜的偏转测出。实验测定的是外筒转动角速度（Ω）和内筒偏转角（θ）。根据式(1)，只需找出转动力矩(T)与τ和转速（Ω）与D的关系，即可求算表面粘度。单分子层内，半

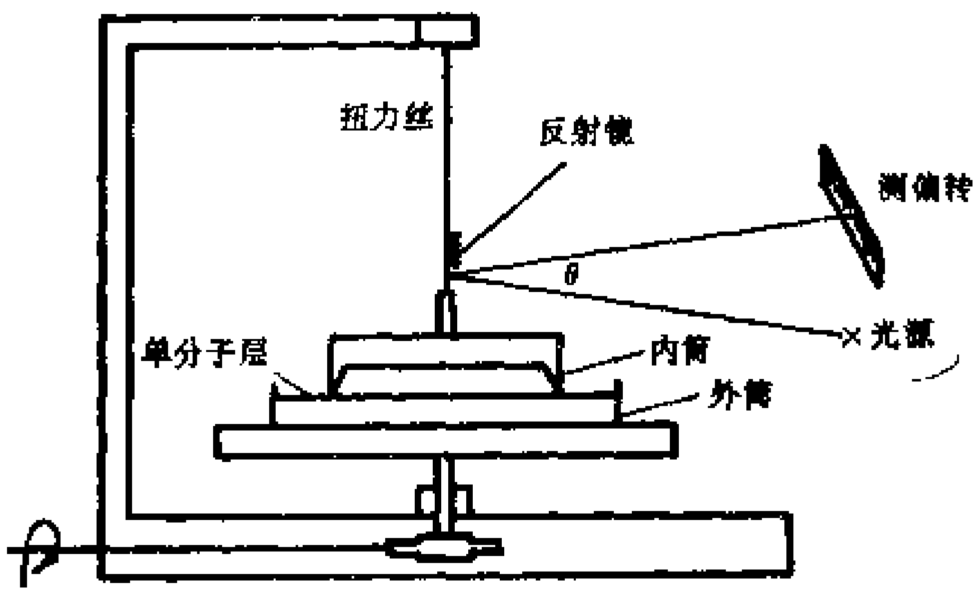


图6-1 旋转法测定表面粘度示意图

径为r处的转动力矩为

$$T = 2\pi r \tau_r r$$

$$\tau_r = \frac{T}{2\pi r^2} \qquad (2)$$

式中：τ_r为半径为r处的切应力。半径为r处的切变速度是

$$D = \frac{dv}{dr} = \frac{r d\omega}{dr} \qquad (3)$$

式中：v和ω为单分子膜半径为r处的转动线速度和角速度。将式

(2)和式(3)代入式(1)，得

$$\frac{T}{2\pi r^2}=\eta^s\frac{r\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}r} \tag{4}$$

将上式进行整理后再积分，得

$$\Omega=\frac{T}{4\pi\eta^s}\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{5}$$

式中：Ω 为外筒转动角速度，R_1、R_2 分别为内筒外半径和外筒内半径。又因 $T=K\theta$，K 为扭力丝的扭力常数，将此关系代入式(5)，得

$$\eta^s=\frac{K\theta}{4\pi\Omega}\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{6}$$

按上式，测定 Ω、θ 和 K 即可求出 η^s。但实际情况较复杂，内筒不可能刚好插入单分子膜而不伸入膜下的体相。因此，实际测量时，是先测表面无单分子膜时外筒的转动角速度（Ω）和内筒偏转角（θ_0），再在同样的 Ω 条件下测有单分子膜存在时内筒的偏转角（θ），然后按下式计算

$$\eta^s=\frac{K(\theta-\theta_0)}{4\pi\Omega}\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{7}$$

很明显，由上式所得表面粘度应是由于单分子膜存在而使表面粘度上升的增加值，一般即称此值为表面粘度。单分子膜的存在对体相粘度影响很小，可以忽略。因此，有单分子膜和无膜时内筒两次偏转角相减（$\theta-\theta_0$），可以消除由于内筒插入体相而引起的误差。在式(7)推导过程中，η^s 是作为常数处理的，故式(7)只适用于牛顿流体。对于非牛顿流体，一般也用此式计算，但所得结果称表观表面粘度，用 η^s_a 表示。若单分子膜无屈服值，$\Omega\to0$ 时，$\Delta\theta=(\theta-\theta_0)\to0$；若有屈服值，$\Omega\to0$ 时，$\Delta\theta\to\theta_f$。这时单分子膜屈服值（f_s）可用下式计算

$$f_s=\frac{K\theta_f}{4\pi}\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right)\Big/(\ln R_2/R_1) \tag{8}$$

式中 K、R_1和 R_2的意义与前同。在这种情况下，式(7) 应变为

$$\eta^s=\frac{K(\theta-\theta_0-\theta_f)}{4\pi\Omega}\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{9}$$

② 自由衰减振动法。在自由衰减法测定中，当内筒与纯水面和已形成单分子膜的水面接触后，先将内筒扭转一定角度，然后让其自由摆动，测内筒摆动周期和内筒上反射镜指针的偏转角，由偏转角计算内筒的摆动振幅(A)，由下式计算表面粘度

$$\eta^s=\frac{I}{2\pi}\left(\frac{\lambda}{T}-\frac{\lambda_0}{T_0}\right)\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{10}$$

式中：I 为内筒转动惯量，λ_0 和 λ 分别为在纯水和水面上有膜的情况下内筒相邻两次摆动振幅比的自然对数（如 $\ln A_1/A_2$），T_0和 T 分别为在纯水和水面有膜的情况下内筒摆动的周期。式(10)也只适用于牛顿型流体，此法检验流型的方法是用内筒摆动振幅 A 的对数（$\ln A$）对摆动次数（n）作图，若 $\ln A$ 和 n 有线性关系，则单分子膜是牛顿型流体。

2、表面弹性系数

成膜物质在表（界）面上有结构形成或是由高聚物形成的单分子膜，有可能具有弹性。在实验过程中只要测定内筒摆动振幅和周期，即可按下式计算膜弹性系数（ε）

$$\varepsilon=\frac{I}{4\pi}\left(\frac{4\pi^2+\lambda^2}{T^2}-\frac{4\pi^2+\lambda_0^2}{T_0^2}\right)\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{11}$$

因为 $\lambda_0^2\ll4\pi^2$，故(11)式可简化为

$$\varepsilon=\frac{I}{4\pi}\left(\frac{4\pi^2+\lambda^2}{T^2}-\frac{4\pi^2}{T_0^2}\right)\left(\frac{1}{R_1^2}-\frac{1}{R_2^2}\right) \tag{12}$$

上式中各种符号的含义与前同。

3. 转动惯量(I)和扭丝扭力常数(K)

在计算表面粘度和表面弹性系数时，需知振动体系（内筒整个装置）的转动惯量(I)和扭力常数(K)的数值。这两个常数的测定方法是：在空气中先测内筒整个装置的振动周期，然后在内筒上另加一内半径为r、外半径为R、质量为m的空心圆柱体，再在空气中测振动周期。根据下面公式计算

$$I = I_g \Big/ \left(\frac{T^2}{T_0^2} - 1\right) \tag{13}$$

$$K = 4\pi^2 I_g / (T^2 - T_0^2) \tag{14}$$

上二式中：T_0和T是未加和加了空心圆柱体时内筒的振动周期。$I_g = \frac{1}{2}m(R^2 + r^2)$，是外加空心圆柱体的转动惯量。

【仪器药品】

日本协和表(界)面粘弹性测定仪。
微量注射器（100μl），带磨口塞锥形瓶（50ml，3个）
聚醚型高分子表面活性剂（$M \sim 2\times10^6$），苯(分析纯)。

【实验步骤】

1. 配制浓度为0.06％左右的聚醚型高分子表面活性剂苯溶液。

2. 转动惯量(I)和扭力丝扭力常数(K)的测定
（见本实验附录）

① 电源连接。将操作控制装置电源插头与变压器输出电压为110V的输出端连接，变压器输入电压为220V。

② 内筒连接。接通变压器电源，打开操作控制装置的电源开关，按图6-4中按钮15(FREE)，让扭力丝体系自由摆动，在扭力丝上的反射镜下端接上内筒体系，旋转图6-3中手柄2，使反射镜镜面对着圆弧形标尺。

③ 反射镜光锥调整。打开操作控制装置上LAMP开关（图6-4中13），调整图6-3中光源筒15的水平倾斜角度和高度，使反射镜光锥尖端在标尺的刻度之间(如图6-2所示)。旋转图6-3中手柄2或移动弧形标尺，使反射光锥处于标尺零点。

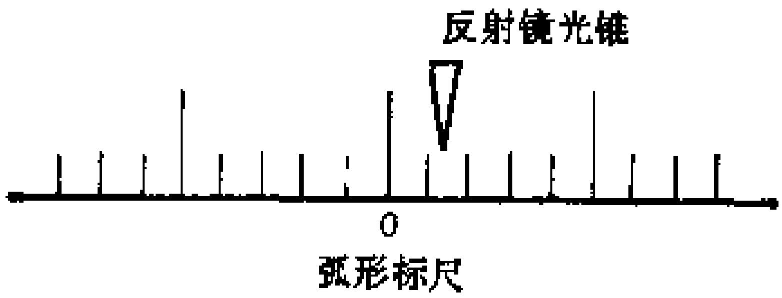


图6-2 弧形标尺

④ 摆动周期测定。按图6-4中按钮14(HOLD)，夹住内筒固定轴。按图6-4中按钮3 (REVERSE) 或5 (START)，使反射镜光锥向左或向右偏转所需角度（一般略大于0.2rad.)。按图6-4中按钮15(FREE)，内筒系统自由摆动。当反射镜光锥过零点时，按图6-4中按钮17(START) 开始计时，同时记内筒摆动次数。一般来回摆动15—20次后，即可按图6-4中按钮18(STOP)停止计时。根据摆动次数和时间显示处显示的时间，即可计算摆动周期。取下内筒，在内筒上装上一已测内半径、外半径和已称质量的空心圆柱体，再把内筒连接到扭力丝下端，用同样方法测周期。然后根据式(13)和式(14)计算 I 和 K。

3．旋转法测表面粘度

① 内筒、外筒洗净和安装。用毛笔刷和液体洗涤剂洗刷内筒和外筒，按常规洗净，最后用电导水冲洗2—3次。按前法把内筒连接在扭力丝上。关闭图6-4中液面上升自动停止开关12 (AUTO STOP)，按图6-4中按钮8 (DOWN)，使外筒恒温热套降至自动停止。小心把外筒放入外筒恒温热套中(不要碰伤内筒)。

② 表面粘度测定。在外筒中倒入约100ml电导水，按图6-4中按钮6（UP），外筒自动上升，仔细观察液面位置；待外筒液面与内筒刚一接触，立即按图6-4中按钮7（STOP），停止外筒上升。静置，开灯源开关（LAMP），待反射镜光锥静止在弧形标尺刻度0处（如果不是，要按前面方法重新调整），按图6-4中按钮9（TURN），外筒开始旋转，慢慢旋转角速度调节旋钮11（SPEED ADJ.）使转速至0.1 $rad\cdot s^{-1}$，待内筒偏转角恒定后，记下偏转角（θ_0）。逐渐依次增加角速度至0.2、0.3、0.4、0.5、0.6（$rad\cdot s^{-1}$），并记下相应的偏转角(θ_0)。按图6-4中按钮10(STOP)，转动停止。最后把旋转角速度调节旋钮旋至最低转速。

用待测苯溶液冲洗已洗净、干燥的100μl微量注射器2—3次，取100μl 0.06%聚醚型表面活性剂苯溶液均匀分布地注射在内筒和外筒之间环形液面上，待苯挥发、单分子膜均匀铺展、反射镜光锥静止不动后，用与水面上无膜时同样方法，测转速为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6（$rad\cdot s^{-1}$）时的内筒偏转角（θ），然后根据式(7)计算表面粘度。表面浓度增加一倍，用同样方法再测表面粘度。

4. 自由衰减振动法测表面粘度

按前法洗净和安装内筒和外筒，在外筒中倒入约100ml电导水，升高外筒，使液面与内筒接触，调整反射镜光锥至零点。按图6-4中按钮14(HOLD)，夹住内筒固定轴，按图6-4中按钮3（REVERSE)或5（START），使反射镜光锥左移或右移至所需偏转角。按图6-4中按钮15(FREE)，让内筒自由摆动，待摆动较平稳后，开始记录左右两边光锥摆动最大角度，两边各连续记下7—8个数据。同时测内筒摆动周期。然后在内筒与外筒之间的环形空间水面上铺展聚醚型表面活性剂单分子膜（方法与旋转法同），用同样方法测内筒摆动振幅和周期。表面浓度增加一倍，再测一次。按式(10)计算表面粘度。

5. 测量外筒内半径和内筒外半径，计算表面浓度($mg\cdot m^{-2}$)。

【结果处理】

1. 转动惯量(I)和扭力丝扭力常数(K)。

根据空心圆柱体外半径(R)、内半径(r)和质量(m)，按 $I_g=\frac{1}{2}m(R^2+r^2)$ 求 I_g。用未加和加了空心圆柱体后内筒振动体系在空气中振动周期 (T_0,T)，按式(13)和(14)求 I 和 K。

2. 旋转法数据按下面格式处理。

$\Omega/(\mathrm{rad\cdot s^{-1}})$		0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
内筒偏转角	θ_0						
	θ						
$\Delta\theta$							
$\eta_s^s/(\mathrm{mN\cdot m^{-1}\cdot s})$							

作 η_s^s-Ω 和 $\Delta\theta$-Ω 图，讨论单分子膜的流型。

3. 自由衰减振动法数据按下面格式处理(见下页)。

作 $\ln A$-η 图，决定单分子膜流型。比较用旋转法和自由衰减振动法所得实验结果，并对此结果进行讨论。

摆动次数（n）			1	2	3	4	5	6
纯水表面	摆动角度	$\theta_{0,左}$						
		$\theta_{0,右}$						
		$\theta_{0,左+右}$						
	摆动振幅（A）							
	λ_0							
表面有单分子膜	摆动角度	$\theta_{左}$						
		$\theta_{右}$						
		$\theta_{左+右}$						
	摆动振幅（A）							
	[illegible]							
$\eta^s/(mN\cdot m^{-1}\cdot s)$								

注：$A=r\theta$，r 为内筒半径。

【参考资料】

［1］ Joly, M., in "Surface and Colloid Science", vol.5, (ed. Matijevic, E.) Wiley, New York (1972)。

［2］ 李外郎，油田化学，6，304（1989）。

实验6-附录 协和表（界）面粘弹性测定仪（SVR·S型）

【仪器装置】

协和表(界)面粘弹性测定仪，SVR·S 型。仪器由主机（见图 6-3，A—B—C)、偏转角测定装置（图 6-3，D)、转动变速装置（图6-3,E)、操作控制装置（图6-4)、变压器（输入 220V，输出110V）和精密恒温水槽几部分组成。各部分的名称详见图 6-3 和图 6-4，仪器的操作方法见实验步骤。

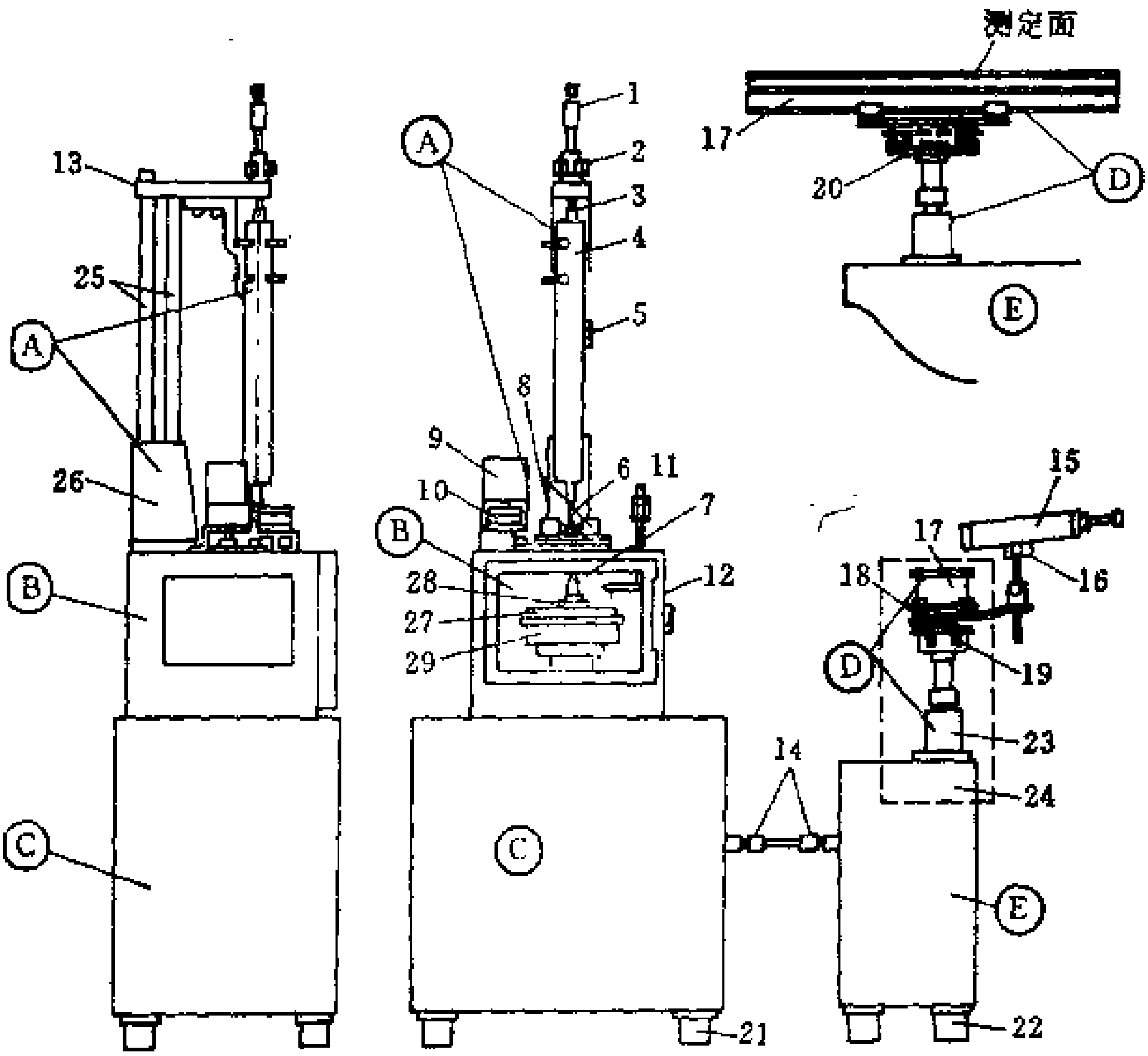


图6-3 表(界)面粘弹性测定仪

1—内筒系统升降设订器 2—反射镜方向调整手柄 3—扭力丝连接装置 4—恒温夹套 5—恒温夹套开关 6—偏转角固定轴 7—反射镜安装处 8—偏转角固定轴固定、松开夹 9—驱动偏转角固定轴马达 10—给角检测器 11—液面高低调整器 12—门拉手 13—内筒系统中心位置固定柄 14—驱动轴连接头 15—光源筒 16—光源筒角度调节器 17—偏转角测量标尺 18—标尺滚筒 19—标尺升降螺钉 20—标尺上下微调旋钮 21、22—调水平螺钉 23—光学装置系统固定台 24—外筒旋转变速装置 25—安装支柱 26—基座、中心固定螺栓 27—外筒 28—内筒 29—外筒恒温热套

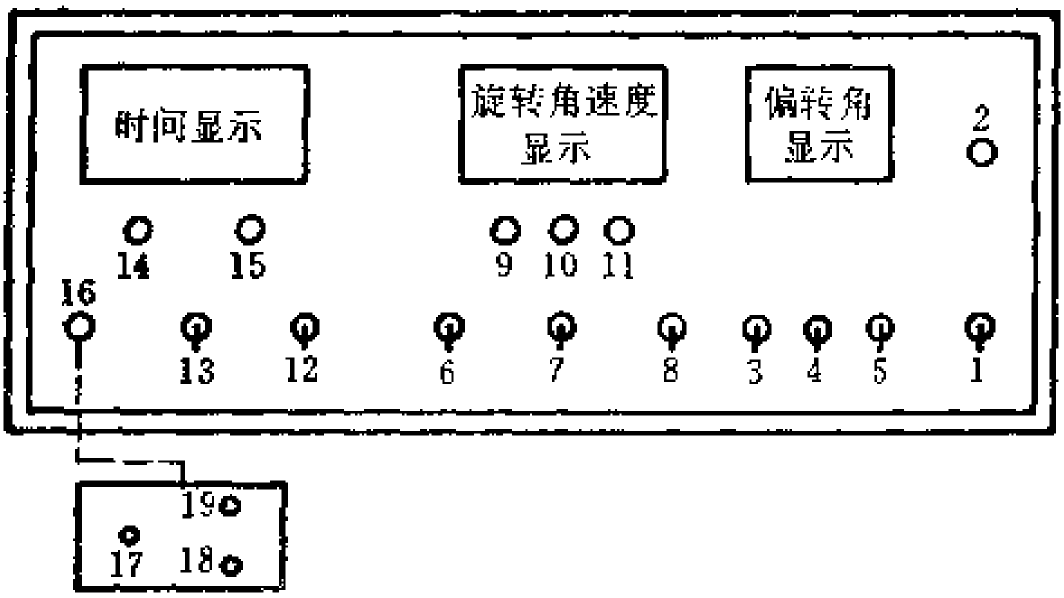


图6-4 操作控制装置

1—电源开关 2—电源指示灯 3—给角向左增加按钮（REVERSE） 4—停止给角增加按钮（STOP） 5—给角向右增加按钮（START） 6—外筒上升按钮（UP） 7—外筒升降停止按钮（STOP） 8—外筒下降按钮（DOWN） 9—外筒旋转启动按钮（TURN） 10—停止外筒旋转按钮（STOP） 11—调节外筒旋转角速度旋钮(SPEED ADJ.) 12—自动控制液面位置开关(AUTO STOP)（关闭此开关，可用外筒升降停止按钮7控制液面位置） 13—反射镜光源开关（LAMP） 14—固定内筒按钮（HOLD） 15—放开内筒按钮（FREE） 16—时间测定接触器（TIMER） 17—开始计时按钮（START） 18—停止计时按钮（STOP） 19—时间回零按钮（RESET）

【使用方法】

详见实验 6 中的实验步骤。

实验7　电导法和染料法测定表面活性剂临界胶束浓度

【实验目的】

通过本实验掌握交流电桥法与染料法测定表面活性剂溶液的临界胶束浓度 cmc 的原理与方法。

【基本原理】

在表面活性剂溶液中，当浓度增大到一定值时，表面活性剂离子或分子将发生缔合，形成胶束（或称胶团）．对于某表面活性剂，其溶液开始形成胶束的浓度称为该表面活性剂的临界胶束浓度（critical micelle concentration），简称 cmc。

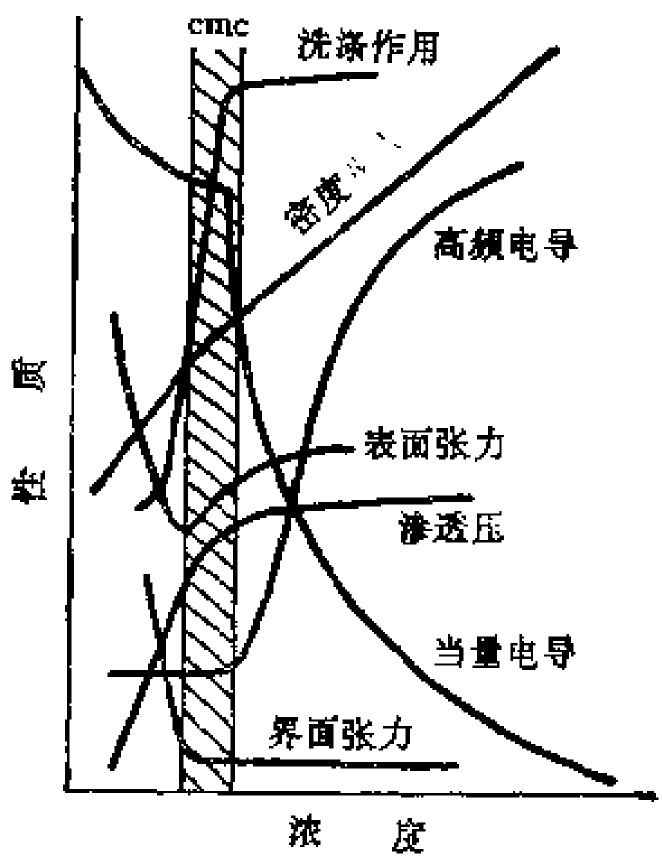


图7-1　表面活性剂水溶液的一些物化性质

由于表面活性剂溶液的许多物理化学性质随着胶束的形成而发生突变（图 7-1），故将 cmc 看作表面活性剂的一个重要特性，是表面活性剂溶液表面活性大小的量度。因此，测定 cmc，掌握影响 cmc 的因素，对于深入研究表面活性剂的物理化学性质是至关重要的。

测定 cmc 的方法很多，原则上只要溶液的物理化学性质随着表面活性剂溶液浓度在 cmc 处发生突变，都可以利用来测定 cmc。常用的测定方法有：

1．表面张力法

测定表面活性剂溶液的表面张力随浓度的变化，在浓度达到 cmc 时发生转折。以表面张力（γ）对表面活性剂溶液浓度的对数（$\lg c$）作图，由曲线的转折点来确定 cmc。

2．电导法

利用离子型表面活性剂水溶液电导率随浓度的变化关系，从电导率（κ）对浓度（c）曲线或摩尔电导（λ_m）－$\sqrt{c}$ 曲线上转折点求 cmc。此法仅对离子型表面活性剂适用，而对 cmc 值较大，表面活性低的表面活性剂因转折点不明显而不灵敏。

3．染料法

基于有些染料的生色有机离子吸附于胶束之上，其颜色发生明显的改变，故可用染料作指示剂，测定最大吸收光谱的变化来确定临界胶束浓度。

4．增溶法

利用表面活性剂溶液对有机物增溶能力随浓度的变化，在 cmc 处有明显的改变来确定。

本实验采用交流电桥法与染料法测定表面活性剂溶液的临界胶束浓度。

实验7-1　电导法测定表面活性剂临界胶束浓度

【基本原理】

对于一般电解质溶液，其导电能力由电导L，即电阻的倒数$(1/R)$来衡量．若所用电导管电极面积为a，电极间距为l，用此管测定电解质溶液电导，则

$$L=\frac{1}{R}=\kappa\frac{a}{l} \tag{1}$$

式中：κ是$a=1\ m^2$、$l=1m$时的电导，称作比电导或电导率，其单位为$\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$；l/a称作电导管常数。电导率κ和摩尔电导λ_m有下列关系

$$\lambda_m=\frac{\kappa}{c} \tag{2}$$

λ_m为1mol电解质溶液的导电能力，c为电解质溶液的摩尔浓度。λ_m随电解质浓度而变，对强电解质的稀溶液

$$\lambda_m=\lambda_m^{\infty}-A\sqrt{c} \tag{3}$$

λ_m^{∞}为浓度无限稀时的摩尔电导，A为常数。

对于离子型表面活性剂溶液，当溶液浓度很稀时，电导的变化规律也和强电解质一样；但当溶液浓度达到临界胶束浓度时，随着胶束的生成，电导率发生改变，摩尔电导急剧下降，这就是电导法测定cmc的依据。

【仪器药品】

学生型电位计，音频振荡器，示波器，恒温槽，四钮成六钮电阻箱，电导管，容量瓶，移液管．

氯化钾，十二烷基硫酸钠（用乙醇经2—3次重结晶提纯），电导水。

【实验步骤】

1．电导的测量

交流电桥法测溶液的电阻，其线路如图 7-2 所示． 图 中 R_1

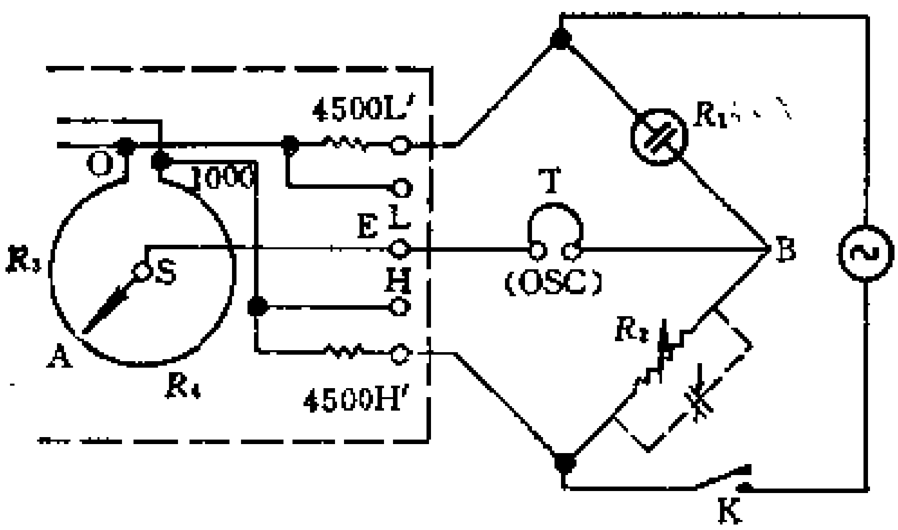


图7-2　交流电桥测溶液电阻线路

为待测溶液的电阻(待测液放在电导管中)，R_2 为四钮或六钮电阻箱，R_3 和 R_4 为学生型电位计的滑线电阻，阻值为 10Ω，均分为 1000 等分．音频振荡器供给交流讯号，示波器（图中用 OSC 表示）检波，也可用耳机．滑线上的接触点固定在A，调节 R_2，使示波器萤光屏上的正弦波变为一条水平线为止，此时A与B两点电位相等，即电桥达到平衡，则

$$\frac{R_1}{R_2}=\frac{R_3}{R_4}=\frac{A}{1000-A}$$

$$R_1=R_2\frac{A}{1000-A} \tag{4}$$

若L、H两点接柱改接L′、H′，则

$$R_1=R_2\frac{4500+A}{4500-A} \tag{5}$$

采用示波器检波比用耳机灵敏度高，且不受噪音干扰，测量

时A的数值可固定在500的位置，使相对误差趋于最小，也减少处理数据的麻烦。

按图7-2接好线路，准备测量。

2. 安装好恒温槽，温度调到25±0.1℃。

3. 测定电导管常数。用电导水将电导管冲洗干净，并用少量0.02$mol\cdot l^{-1}$的KCl溶液涮洗2次，测量时先恒温10分钟，按1所述进行测量。

4. 用25ml容量瓶精确配制浓度范围在3×10^{-3}—3×10^{-2} $mol\cdot l^{-1}$ 8—10个不同浓度的十二烷基硫酸钠水溶液。配制时最好用新蒸出的电导水。

5. 从低浓度到高浓度依次测定表面活性剂溶液的电阻值。每次测量前电导管都得用待测溶液涮洗2—3次。

【结果处理】

1. 由0.02$mol\cdot l^{-1}$ KCl水溶液在25℃时的电导率(见附录9)及测出的电阻值，求出所用电导管的电导管常数。

2. 计算各浓度的十二烷基硫酸钠水溶液的电导率和摩尔电导。

3. 将数据列表，作κ-c图与λ_m-$\sqrt{c}$图，由曲线转折点确定临界胶束浓度cmc值。

实验7-2　染料法测定表面活性剂临界胶束浓度

【基本原理】

染料法是测定表面活性剂溶液的临界胶束浓度cmc的一个简便方法。其主要原理是，某些染料在水中未被加溶时的颜色或吸收光谱与在表面活性剂溶液中由于浓度达到cmc以后形成胶束，染料被加溶，其颜色或吸收光谱有很大的差异，利用这一特点来

测定表面活性剂的 cmc。

用分光光度计测定吸收光谱是根据比尔定律

$$A = abc \tag{6}$$

式中：A 为吸光度（又称光密度）；c 为溶液的浓度 $(mol \cdot l^{-1})$；b 为吸收液层厚度，即所用液槽的厚度（cm）；a 为吸光系数，其单位为 $cm^{-1}(mol/l)^{-1}$。比尔定律仅适用于单色光，同一溶液对于不同波长的单色光，它的吸光系数 a 值不同，因此测得的吸光度 A 也不同。在应用比尔定律时常需选择适当的波长，为此需作吸收光谱（又称吸收曲线）。将吸光度（A）对波长作图，便可得到吸收光谱，它是吸光物质的特性，常被用于定性分析。选定了对被测组分有强烈吸收的特征波长后，在此波长条件下，测定该溶液不同浓度（c）时的吸光度（A），即可作定量分析。

本实验利用频哪氰醇氯化物（Pinacyanol Chloride，分子量为 388.5）在月桂酸钾水溶液形成胶束后，吸收光谱的变化来测定临界胶束浓度。频哪氰醇氯化物在水中的吸收谱带在 520nm 和 550nm，当加入到浓度为 $2.3 \times 10^{-2} mol \cdot l^{-1}$ 的月桂酸钾水溶液中（此浓度大于月桂酸钾的 cmc 值），吸收光谱发生变化。原有的 520 和 550nm 的吸收带消失，与此同时 570 和 610nm 的吸收谱带增强。后面的两谱带是该染料在有机溶剂即丙酮中的谱线特征，因此可通过此吸收光谱的变化来测定月桂酸钾的 cmc 值。

【仪器药品】

72 型分光光度计，10mm 光学液池，分析天平，容量瓶，称量瓶，烧杯，滴管。

频哪氰醇氯化物，月桂酸钾，丙酮，二次重蒸水。

【实验步骤】

1. 溶液的配制

① 分别配制浓度为 $1 \times 10^{-4} mol \cdot l^{-1}$ 的频哪氰醇氯化物的

水溶液与丙酮溶液各25ml。

② 配制含频哪氰醇氯化物浓度为$1\times10^{-4}mol\cdot l^{-1}$的不同浓度的月桂酸钾溶液各25ml。月桂酸钾的浓度范围在$1.0\times10^{-1}mol\cdot l^{-1}$到$1.0\times10^{-3}mol\cdot l^{-1}$之间，可配成$1\times10^{-3}$、$1\times10^{-2}$、$2\times10^{-2}$、$2.5\times10^{-2}$、$5\times10^{-2}$、$1\times10^{-1}mol\cdot l^{-1}$ 6种不同浓度的溶液。

2. 吸收光谱的测定

用72型分光光度计，在波长450—650nm的范围内，间隔为10—20nm的条件下对已配制的溶液进行波长扫描，如有自动扫描的分光光度计更为方便。

① 对浓度为$1\times10^{-4}mol\cdot l^{-1}$频哪氰醇氯化物的水溶液测定不同波长下的吸光度，约在520与550nm出现吸收峰。

② 对上述染料的丙酮溶液测定吸收光谱。约在570与610nm出现吸收峰。

③ 选择含频哪氰醇氯化物浓度为$1\times10^{-4}mol\cdot l^{-1}$的月桂酸钾浓度为$2.5\times10^{-2}$与$5\times10^{-2}mol\cdot l^{-1}$的溶液进行吸收光谱的测定。

④ 将上述几组数据作吸光度(A)对波长的图，以最大吸光系数对应的波长为它的特征吸收峰。

3. 月桂酸钾cmc值的测定

在上述实验测得的特征波长（约610nm）的条件下，测定含染料的6个不同浓度的月桂酸钾溶液的吸光度。并作A-C图，由曲线的突变点求出它的cmc值。

【参考资料】

[1] 赵国玺编著，"表面活性剂物理化学"，北京大学出版社(1984)。

[2] Shinoda, K., "Colloidal Surfactants", Academic Press, New York (1963).

[3] James, A.M., "Practical Physical Chemistry", J.& A. Churchill Ltd., London (1967)。

实验7-附录　电导率仪

【原理和构造】

在一定的温度、压力等条件下，一个均匀导体的电阻 R 与其长度 l 成正比，与其截面积 a 成反比，即

$$R = \rho l/a(\Omega)$$

式中：ρ 称为电阻率；电阻 R 的倒数 $(1/R)$ 称为电导 (L)，单位是 Ω^{-1}；电阻率 ρ 的倒数称为电导率，用 κ 表示，常用单位是 $\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$.

对于电解质溶液，电导率由溶液中离子的性质和数量决定。在某电解质溶液中插入由一对互相平行平面电极所组成的电导管，两电极面积为 a、相距 l，两电极间所夹溶液的电导为

$$L = \kappa a/l$$

a/l 称为电导管常数。

测量电导与测量电阻的方法的原理是相同的，但测量溶液的电导要考虑消除极化现象。为此，采用交流电源和扩大电极的有效面积（如电极表面镀以铂黑等）。最简单的测量电导的方法是惠斯登电桥法，其结构如图7-3所示。R_1、R_x、R_3 和 R_4 构成电桥，R_x 是电导管中二电极间溶液的电阻，交流电源由 AB 输入电桥。当电桥平衡时交流电流计（或示波器、耳机等能测量电桥平衡的其它仪器）指示为零。此时

$$R_x = R_3\frac{R_1}{R_4}$$

当 R_1、R_3 和 R_4 已知时，可求出 R_x。

大多数商品电导率仪是直读式的，有利于快速和连续测量。国产 DDS-11 型电导率仪的工作原理如图7-4所示。振荡器产生的交流电压 E 作用于电导池 R_x 和量程电阻 R_m 的回路。E 和 R_m 为常数，R_x 的改变引起 E_m 的改变。E_m 的变化经放大器放大，再经

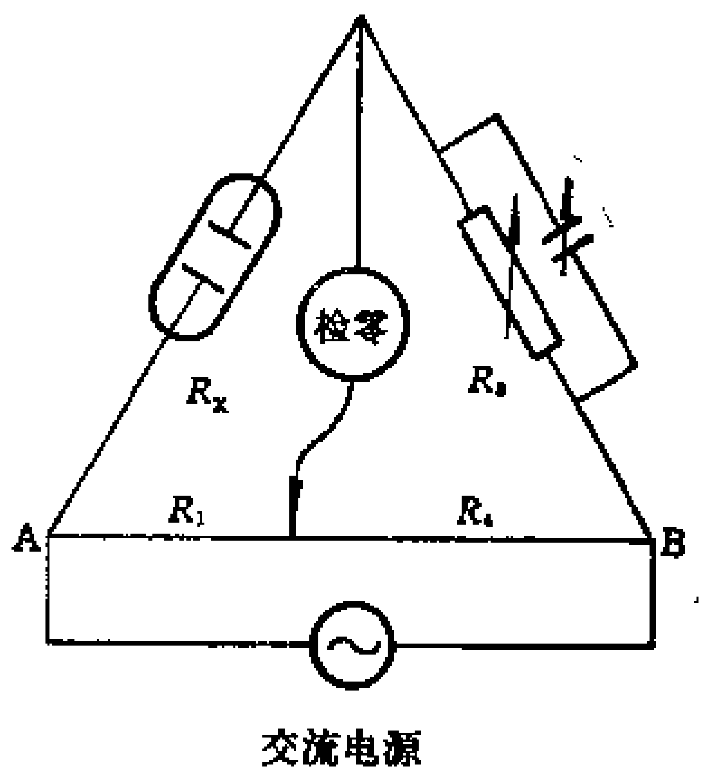


图7-3　惠斯登电桥法测量溶液电导原理示意图

讯号整流成为直流讯号在表头上直接读出。

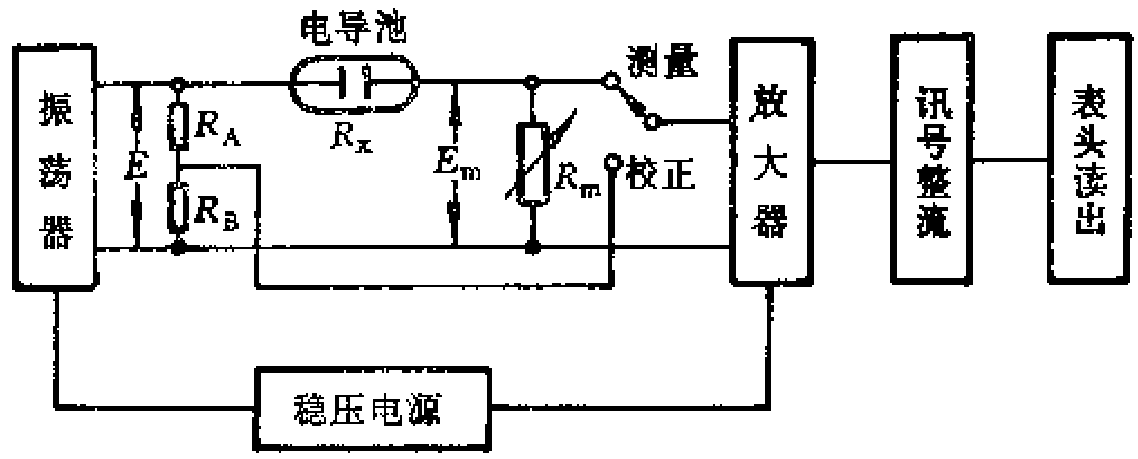


图7-4　DDS-11 型电导仪方框图

【使用方法】

1. DDS-11 型电导率仪面板如图 7-5 所示。
2. 本仪器配备有不同规格的铂电极。
3. 未接通电源前，调节表头螺丝使表头指针指零处。

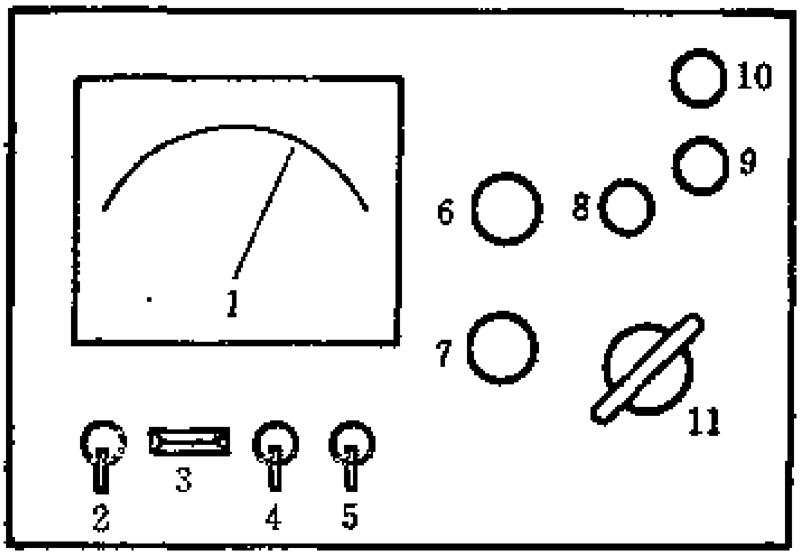


图7-5 DDS-11型电导率仪面板图

1—指示装头 2—电源开关 3—指示灯 4—高、低周开关
5—校正、测量开关 6—电极常数调节钮 7—校正调节钮
8—电容补偿调节钮 9—电导电极插口 10—10mV 输出插口 11—量程选择开关

4．电导电极的选择与使用。当被测液之 $\kappa<10^{-5}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 时使用DJS-1 型光亮铂电极。当被测液之 κ 在 10^{-5}—$10^{-2}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 间时使用DJS-1 型铂黑电极.当被测液之 $\kappa>0.01\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 时用 DJS-10 型铂黑电极。使用时用电极夹夹紧电极尾端之胶木帽，再将电极夹固定在电极杆上。

5．高、低周频率钮的选择。当使用量程在 $3\times10^{-4}\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 以下时，将高、低周选择钮扳向“低周”；当使用量程在 10^{-3}—$0.1\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$ 间时则扳向“高周”。

6．电极常数钮的调节。选定电导电极型号后将电极常数钮调到与所用电导电极常数相同数值的位置。只有当选用 DJS-10 型电导电极时应调到电导电极常数 1/10 的位置，测量所得数值乘以 10 方为被测液之电导率数值。各电导电极常数一般出厂时已标明。

7．将校正、测量开关扳到“校正”位置。接通电源，预热 10min。调节校正旋钮，使电表指示满度。

8．将电导电极插头插入电导率仪面板插口中并固定好。再

用待测液将电极洗涮几次，插入待测液中。依步骤5所述将高、低周开关扳向要求之方向，将校正、测量开关扳向“校正”方向，再调节校正旋钮使电表指针满度。迅速将校正、测量开关扳向“测量”方向，指针所指数值乘以量程选择开关所指倍数即为待测液之电导率。量程选择不合适时应及时调整。应注意得是，量程开关指红点位置档时表头应读红线刻度数；指黑点位置，读黑线刻度数。

9. 更换待测液时应先用蒸馏水洗净电导电极，再用欲测液洗涮几次，切忌用硬物触碰电极表面。

实验8 电解质对表面活性剂临界胶束浓度的影响

【实验目的】

通过实验掌握另一种染料法测定临界胶束浓度 cmc 的方法并了解无机电解质对离子型表面活性剂 cmc 的影响。

【基本原理】

此法主要利用某些染料在水中和在胶束中颜色有明显差别的性质，采用滴定的方法测定 cmc 值。实验时，先在一确定的、其浓度大于 cmc的表面活性剂溶液中加入很少量的染料（一般此种染料的有机离子与表面活性离子的电性相反），染料即被加溶于胶束中呈现某种颜色，再用滴定的方法冲稀表面活性剂溶液的浓度，直至颜色发生显著变化，此时表面活性剂溶液的浓度即为 cmc。阴离子表面活性剂常用的染料为频哪氰醇氯化物和碱性蕊香红G；阳离子表面活性剂则常用曙红、荧光黄等。溶液中加入了染料，可能对 cmc 有影响，但因用量小，所以对 cmc 较大的表面活性剂影响不明显，而对 cmc 较小的表面活性剂则有影响。

一般说来，在溶液中无机电解质可使表面活性剂的表面活性提高。这是因为离子型表面活性剂在水溶液中解离，这些离子带同种电荷，存在着相互排斥作用，而无机电解质的反离子，压缩了胶束的扩散双电层厚度，即压缩了表面活性剂离子头的离子雾厚度，减少了它们之间的排斥作用，有利于胶束的形成，降低了 cmc 值，提高了表面活性。

无机电解质对离子型表面活性剂的影响大于非离子型表面活

性剂与两性表面活性剂。实验证明，对于离子型表面活性剂，反离子浓度对 cmc 的影响服从下述经验公式

$$\log \text{cmc} = A - B \log c_s$$

式中：A、B 在指定温度下，对一定的表面活性剂为常数，B 为胶束反离子结合度；c_s 为表面活性剂反离子浓度。

【仪器药品】

滴定管，锥形瓶，移液管，烧杯，容量瓶，称量瓶，分析天平等。

频哪氰醇氯化物，月桂酸钾，氯化钾，硫酸钾，电导水等。

【实验步骤】

1. 溶液的配制

① 配制浓度为 $1\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 频哪氰醇氯化物水溶液 1000ml。

② 配制浓度为 $1\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 频哪氰醇氯化物的月桂酸钾水溶液 500ml（月桂酸钾浓度为 $5\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$）。

③ 配制浓度为 $1\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 频哪氰醇氯化物的不同浓度的氯化钾水溶液各 50ml，KCl 浓度分别为 0.02、0.04、0.08、0.10、0.50$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$。

④ 配制浓度为 $1\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 频哪氰醇氯化物的月桂酸钾的不同浓度的氯化钾水溶液各 50ml，其中月桂酸钾浓度为 $5\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$，KCl 浓度为 0.02、0.04、0.08、0.10、0.50$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 等。

⑤ 配制浓度为 $1\times10^{-5}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 频哪氰醇氯化物的不同浓度的 K_2SO_4 水溶液各 50ml，K_2SO_4 浓度为 0.008、0.02、0.1$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$。

⑥ 配制含频哪氰醇氯化物的不同浓度 K_2SO_4（同⑤）的月桂酸钾水溶液（浓度为 $5\times10^{-2}\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$）。

2. 用含染料的水溶液对含染料的表面活性剂溶液进行滴定。

① 用移液管移取 10ml 的上述配制的含染料的月桂酸钾水溶液于锥形瓶中，用含染料的水溶液进行滴定，滴时充分摇匀，直到月桂酸钾溶液中染料的颜色发生明显的变化为止。记下滴定管所示染料水溶液的毫升数。如上步骤重复一次，数据重复即可停止。若终点模糊，可能是由于染料或样品不纯所致，则样品需再提纯。

② 按上述方法用含不同浓度 KCl 的染料水溶液滴定对应的 KCl 浓度的染料-月桂酸钾溶液，记下滴定的毫升数，直到两次数据平行为止。

③ 用同样的方法滴定 K_2SO_4 体系。

【结果处理】

1. 计算月桂酸钾水溶液的 cmc 值。

2. 计算不同浓度 KCl、K_2SO_4 条件下的月桂酸钾的 cmc值。

3. 分别作 KCl、K_2SO_4 条件下的 logcmc-log c_s 图，求出 A、B值。

【参考资料】

[1] 赵国玺编著，"表面活性剂物理化学"，北京大学出版社 (1984)。

[2] Rosen, M.J., "Surfactants and Interfacial Phenomena", John-Wiley & Sons, New York(1978).

[3] James, A.M., "Practical Physical Chemistry", J.& A. Churchill Ltd., London(1967).

实验9　增溶作用的测定

【实验目的】

了解表面活性剂溶液增溶作用的基本原理；掌握测定增溶作用的简便方法；测定苯在几种表面活性剂溶液中的增溶量。

【基本原理】

当表面活性剂在某一介质（通常为水）中的浓度等于和大于该表面活性剂的临界胶束浓度时，原不溶或溶解很少的物质的溶解度显著增加，这一现象称为增溶作用。例如，25℃时苯在水中的溶解度很小（0.082g/100g水），而在0.4mol·l^{-1}十四酸钾水溶液中可达1.32g/100g液。

增溶作用是表面活性剂溶液的特有性质。增溶作用与乳化作用不同，前者形成的是热力学稳定体系，后者形成的是热力学不稳定体系。增溶作用也和在水中加入大量与水混溶的有机液体能大大提高不溶或难溶于水的有机物溶解度的作用不同，后者实际上是形成混合溶剂，前者所用表面活性剂的量很少，溶剂的性质没有明显的变化。

许多研究工作表明，增溶作用是由于胶束的形成而出现的现象。表面活性物质在化工、印染、医药、农药、石油开采及生理学等方面的实际应用又常以增溶作用为重要理论依据。

通常认为被增溶物可增溶于胶束的以下部位：① 胶束的内核，如非极性有机物的增溶；② 形成胶束的定向的表面活性剂分子之间，如长链极性有机分子的增溶；③ 胶束的表面区域，如较易极化的碳氢化合物（如苯等）的增溶；④ 非离子型表面活性剂

的聚氧乙烯基团所形成的胶束外壳，如某些染料分子的增溶。

由上所述可知，增溶作用的大小与被增溶物及表面活性剂的性质等有关，即与被增溶物的结构特点、表面活性剂的 cmc、胶束的大小以及影响这些因素的其它各种因素（如温度、无机和有机添加物的加入等）有关。因此，在研究增溶作用时要综合考察各种因素的影响，比较增溶能力的大小则应在同样条件下进行才有意义。

测定增溶作用的方法可因研究体系的不同而异。如，研究染料的增溶可用比色法；研究有机液体的增溶可用分光光度、浊度、光散射等方法。

本实验测定苯在几种表面活性剂水溶液中的增溶作用。配制某一表面活性剂溶液，其浓度大于 cmc。取相同体积的该溶液，分别加入不同体积的苯。当所加的苯能被全部增溶时，溶液呈透明状；当所加苯量超过增溶极限量时，溶液浑浊。测定溶液光密度（或浊度）和加入苯量的关系，以光密度D对加苯量 A(ml)作图，应得如图 9-1 所示的明显的折线。折点处相应的加苯量即为所研究表面活性剂在指定浓度增溶苯的体积数。表面活性剂的增溶量（或称增溶能力）A_M可依下式计算

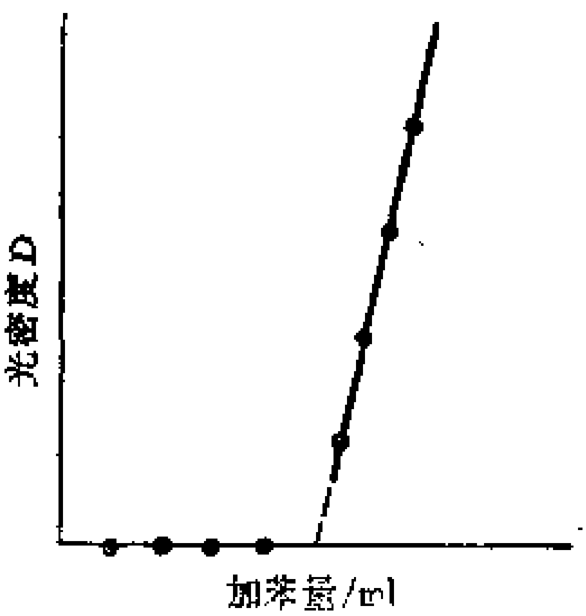


图9-1 溶液光密度D与加苯量(ml)的关系图

$$A_M = \frac{A \times 1000}{V \times c} \quad (\text{ml} \cdot \text{mol}^{-1})$$

式中：A是在浓度为c(mol·l^{-1})体积为V(ml)的表面活性剂溶液中苯的最大增溶体积。

有时以每 100ml 表面活性剂溶液所增溶的克数表示增溶量

(A_W)

$$A_W = \frac{W}{V} \times 100 \quad (g/100ml)$$

式中：W是在V体积（ml）表面活性剂溶液中最大增溶克数。

【仪器药品】

72型分光光度计，空气恒温箱，振荡器。

容量瓶，磨口试管，移液管，微量注射器。

琥珀酸二辛酯磺酸钠，Triton X-100。

【实验步骤】

1. 用250ml容量瓶配制1%的琥珀酸二辛酯磺酸钠和Triton X-100的水溶液。

2. 用10ml移液管向10支干燥磨口试管中各移入10ml 1%的琥珀酸二辛酯磺酸钠溶液，用微量注射器向试管中分别加入0.040、0.045、0.050、0.055、0.060、0.065、0.070、0.075、0.080、0.085ml苯。加入苯后将试管立即盖紧，并迅速摇动几次。

3. 在恒温箱中（25℃）振荡20min。

4. 用72型分光光度计测定各液的光密度，测定从加苯量少至多的顺序依次进行。当加苯量超过最大增溶体积时可能形成不稳定的乳液，故在样品临测定前须猛烈摇动几次。使用波长，500nm。

5. 按照实验步骤2-4，测定Triton X-100溶液对苯的增溶作用。加入苯的量依次为0.020、0.025、0.030、0.035、0.040、0.045、0.050、0.055、0.060、0.065ml。

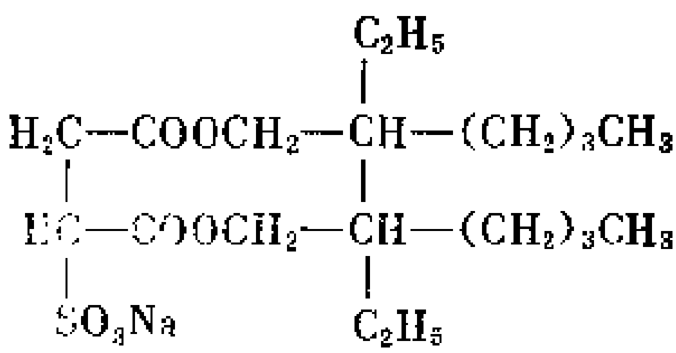
6. 按照实验步骤2—4，测定在体积比为1:1混合的琥珀酸二辛酯磺酸钠和Triton X-100(1%)的混合液中苯的增溶作用。加入苯的量依次为0.050、0.055、0.060、0.065、0.070、0.075、

0.080、0.085、0.090、0.095ml。

7. 当无微量注射器时也可用一般医用注射器按滴数加入苯，但实验前应测定出每滴苯的质量（如可垂直滴100滴，称重，求出每滴平均质量）。

【结果处理】

1. 以光密度D对加入苯的体积V作图，求出苯在琥珀酸二辛酯磺酸钠、Triton X-100和它们的混合液中的增溶量。琥珀酸二辛酯磺酸钠的化学式为



Triton X-100的化学式为

$$iso\text{-}C_8H_{17}\text{-}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$$

2. 比较两种表面活性剂及其混合物对苯增溶能力的大小，讨论所得结果。

【参考资料】

[1] McBain, M.E.L., Hutchinson, E., "Solubilization and Related Phenomena", Academic Press, 1955(徐正辉译，"增溶作用及有关现象"，科学出版社，1965)。

[2] 赵国玺，"表面活性剂物理化学"，北京大学出版社（1984）。

实验9-附录 72型分光光度计

【原理和构造】

白色光源发出的光经色散后依次通过某种溶液，其中某些波

长的光会被溶液吸收而形成吸收谱带。不同的物质所吸收光的波长有选择性。在一定波长下，溶液中某种物质的浓度与光的吸收效应成比例。

当强度为I_0的一束单色光透过浓度为c，厚度为l的某溶液后，强度减弱为I，根据Beer–Lamber定律可得

$$I = I_0 e^{-kcl}$$

$$\ln\frac{I_0}{I} = kcl$$

$$\log\frac{I_0}{I} = 0.4343kcl$$

若令$A = \log\frac{I_0}{I}$，$\varepsilon = 0.4343k$，则

$$A = \varepsilon cl$$

式中：A称为光密度（消光值或吸光度），ε称为消光系数或吸收系数。透光率T定义为

$$T = I/I_0$$

因而

$$A = \log\frac{1}{T}$$

由前述公式可知，当溶液厚度一定时一定波长的光通过该溶液后其光密度与溶液浓度成正比。这样，可根据某物质已知的浓度与光密度的关系及测出的未知浓度样品的光密度值求出该样品的浓度。

72型分光光度计主要分磁饱和稳压器、光源、单色光器、测光机械及比色皿定位装置、微电计 5 个部分。

72型分光光度计光学系统示意见 图 9-2。从以磁饱和稳压器为低压电源的光源 1 发出的白色光经过进光狭缝（光路闸门）2、

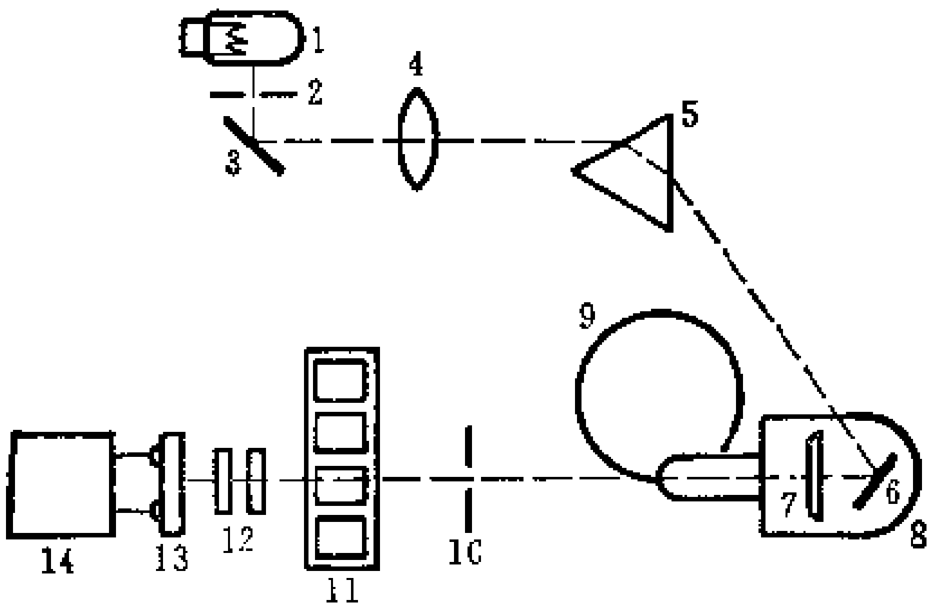


图9-2　72型分光光度计光学系统示意图

1—光源　2—进光狭缝（光路闸门）　3—反光镜　4—透镜　5—分光棱镜　6—反光镜　7—透镜　8—转盘　9—波长调节器　10—出光狭缝　11—样品池　12—光量调节器　13—光电池　14—微电计

反光镜3和透镜4成平行光进入分光棱镜5，经色散后成为各种波长的单色光，被反光镜6反射通过透镜7，再聚光于出光狭缝10上。反光镜6和透镜7同装在转盘8上。转盘旋转的角度由波长调节器9上的阿基米德凸轮带动。转动波长调节器可得到所需波长（420—700nm）的单色光。单色光再经样品池11和光量调节器12射到硒光电池13上，光电池产生的光电流从微电计14上读出。微电计上分别标有光密度和透光率的刻度。

【使用方法】

1．按照说明书或导线颜色连接稳压器、主机和微电计间的导线。

2．把单色光器的光路闸门扳到黑点位置。打开微电计电源开关，用微电计零位调节器将光点中之竖黑线对准透光率为0处。

3．打开稳压器开关，再开单色器开关。光路闸门扳到红点位置。调节光量调节器使微电计光点线靠近透光率为100%处。

4. 波长的选择。在一个样品池中注入空白液或蒸馏水，另一个注入未知液，加入量以样品池放入样品池架后透光而看不到液面为宜。将样品池架准确放入暗箱中，盖好上盖。先使空白液池对正光路.将波长调节器固定在某一低波长数上,转动光量调节使微电计光点线正对透光率100%处。使未知液池对正光路，记下透光率（或光密度）值。改变波长，重复以上操作，作出该溶液的吸收光谱曲线，一般以光密度最大时的波长为适宜波长。

5. 配制一系列已知浓度的待测物标准溶液，在选定的适宜波长下用上述方法测定光密度与溶液浓度的关系，并作光密度-浓度图，是为工作曲线。

6. 用上述相同方法测定未知液之光密度，从步骤5所得工作曲线上查出未知液浓度。

7. 测定时光密度值应尽可能在0.1—0.65范围内，超出此范围时应改换样品池厚度或调节溶液浓度。

8. 测定完成后关闭各开关并切断电源。样品池要洗净，用滤纸吸干或晾干，妥善保管备用。

实验10 活性炭和硅胶的实验室制备

【实验目的】

学习制备常见吸附剂的一般原则；制备硅胶和活性炭。

【基本原理】

有实用价值的吸附剂都有相当大的比表面（如10—800$m^2 \cdot g^{-1}$或更大），因而这些吸附剂都有发达的孔性结构。为了得到大的比表面，用研磨粉碎的方法是不可能的。因为即使固体颗粒直径小到1μm，1g这种固体的外表面也只有~1m^2。因此必须采用其它方法制备有大的比表面和有大的吸附能力的吸附剂。最常见的实验室方法有以下几种。

1．沉淀法

沉淀法通常是将无机或有机酸或碱的溶液在一定的条件下加到某些金属盐的水溶液中，起始时形成溶胶，经过一段时间的晶化形成一定大小的质点，互相联结成有一定空间网状结构的凝胶，固体物质构成凝胶的骨架结构。经过干燥后可去除部分凝胶中的溶剂（水），得到有一定强度的不易变形的干凝胶。沉淀法所得吸附剂的性质（如孔结构、比表面等）与沉淀时的温度、反应物浓度、介质的pH等有关。

2．热分解法

使某些氢氧化物、碳酸盐、草酸盐等加热分解可得到有价值的氧化物吸附剂。如

$$Zn(OH)_2 \longrightarrow ZnO + H_2O$$

$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2$$

$$Zn(C_2O_4) \longrightarrow ZnO + CO + CO_2$$

用这种方法得到的产品是高度分散状的物质，具有发达的毛细孔，控制反应温度和原料的性质可得到一定孔径大小的吸附剂。

热分解法也广泛应用于活性炭的制备。将天然含碳氢化合物的原料干馏得到实际上没有吸附活性的比表面极小的原料炭。将此原料炭经活化（如在700—1100℃下用水汽或CO_2活化）才能制成有大比表面（如可达$1000m^2 \cdot g^{-1}$以上）和发达孔结构的活性炭。

3．合成法

这种方法广泛用于泡沸石的合成。合成泡沸石的原料为含硅化合物（如硅胶、硅溶胶、硅酸钠、硅酸酯等）、含铝化合物（如活性氧化铝、氢氧化铝、铝酸钠及各种铝的无机盐等）、碱和水。将反应物混合后可得凝胶，在一定的温度下（如100℃）晶化，得到合成产品。

【仪器药品】

pH计，比重计，搅拌器，马弗炉，烘箱，保干器，分目筛，振荡器。

回流装置，烧杯，量筒等。

水玻璃（模数3.22，2.12），硝酸，盐酸，硫酸，硝酸银，氨水，壬酸，三甲基氯硅烷，蔗糖，氯化锌，氢氟酸，冰醋酸，果壳。

【实验步骤】

1．硅胶的制备

① 将水玻璃（SiO_2/Na_2O为2.12）与水混合，使混合液的比重为1.02（用普通比重计测定即可）。在激烈搅拌下滴加$3mol \cdot l^{-1}$的HNO_3，至pH为4.5。静置1d(天)，使完全胶凝。再老化10—12d。在80℃烘干，用热蒸馏水洗去盐分。在水浴上用

$6mol\cdot l^{-1}$的HNO_3处理24h，再用蒸馏水洗，最后在80℃烘干，所得硅胶比表面应约为400—500$m^2\cdot g^{-1}$，平均孔半径约为4—5nm（40—50Å）。

② 取245ml $4.0mol\cdot l^{-1}$ HCl加入300ml水。另取500ml水玻璃（SiO_2/Na_2O为3.22）加入1000ml水。将此二液分别冷至5℃。在激烈搅拌下将水玻璃液加入盐酸中，开始胶凝后停止搅拌。1h后切块，用$1mol\cdot l^{-1}$ HCl浸泡（浸没凝胶即可）2h，更换新的$1mol\cdot l^{-1}$ HCl液，重复3次。用水洗涤凝胶，直至无氯离子。在150℃下干燥4h。在550℃焙烧，得平均孔径为1nm的硅胶。

③ 取130g水玻璃加水304g，与硫酸溶液（320g硫酸加水880g）在激烈搅拌下缓慢混合（约10min加完），得pH约为1.5的凝胶。将所得凝胶老化1.5h，用80℃pH为10.5之氨水洗涤，在150℃干燥。将所得硅胶在壬酸溶液中浸泡24h，用水洗涤，在150℃干燥，得较大孔容硅胶。

④ 疏水硅胶的制备。将普通亲水硅胶在180—200℃加热处理4h，在保干器中冷却至室温。在另一空保干器(不放干燥剂)的隔板下放入一小杯三甲基氯硅烷，迅速将已冷却的硅胶（在培养皿中铺成薄层）放在保干器隔板上，盖好保干器上盖（不涂凡士林），并用熔融石蜡封口。在室温下三甲基氯硅烷即可与硅胶表面羟基发生反应，几小时后硅胶逐渐变为淡黄绿色。经过若干天后（如20d），取出甲基化后的硅胶，在200℃处理，除去未反应的三甲基氯硅烷和挥发性反应产物，得到疏水性硅胶。三甲基氯硅烷有强烈刺激性，使用时需十分小心。

2. 活性炭的制备

① 糖炭的制备。取200g经重结晶的蔗糖，加入AR级浓硫酸，使其充分炭化。用蒸馏水洗至无SO_4^{2-}。在马弗炉中400℃焙烧5h。盛装炭的坩埚要盖好盖子。可得纯净的糖炭。

② 取木屑或果壳500g，用水洗净。加入氯化锌浓水溶液

(1000g·l^{-1})，使其充分浸透。在马弗炉中450—700℃下煅烧5h进行炭化和活化。冷却后用水洗至无Cl^-，在120℃烘干。

③ 无灰炭的制备。将干净的活性炭（血炭、糖炭等）在110℃干燥3—4h，粉碎过筛，选细粉（<300目）清洗。在白金坩锅中将炭与氢氟酸充分混合，调成糊状。于通风橱中缓慢加热，将多余的氢氟酸除去。再用浓盐酸浸煮1.5h，用水洗去大部分盐酸后在布氏漏斗上过滤。将炭用蒸馏水煮洗几次，再用浓盐酸煮洗，用水洗。如此反复几次，可除去炭中绝大部分灰质。最后，用沸腾的蒸馏水洗3—4次，过滤，在115℃干燥。盖好坩锅盖，在马弗炉中900—1200℃处理。

④ 低灰分炭的制备。取市售活性炭100g，加入200ml冰醋酸，加热回流10h，倒出醋酸，更换新鲜冰醋酸，再加热回流。如此重复3次。水洗炭至pH为3—4。过滤。将炭转入大口塑料瓶中，加入20%氢氟酸，其体积约为炭的2倍。室温下振荡10—14d（中间可停顿）。倒出氢氟酸，用水洗炭，直至中性。在120℃烘干，可得灰分低于0.1%的活性炭。

【结果处理】

1. 写出制备各吸附剂的流程示意图。
2. 写出制备各吸附剂的主要反应。
3. 讨论制备方法中的关键步骤。

【参考资料】

[1] Комаров, В.С., "Адсорбенты и их свойства",Изд. наука и техника, Минск (1977).
[2] Iler, R.K., "The Chemistry of Silica",Wiley-Interscience, New York (1979).
[3] Smisek, M., "活性炭"，国营新华化工厂设计研究所译，内部资料 (1981)。
[4] 日本特许公报，昭和44-23011。

实验11　气相色谱法测定固体表面的吸附热

【实验目的】

学习吸附热的基本概念和气相色谱法测定吸附热的基本原理；测定苯在硅胶上的吸附热。

【基本原理】

吸附热是表征固体表面对吸附分子作用强弱的重要参数，它由固体表面和吸附分子的性质、吸附的类型和吸附键的强度决定。吸附热的研究不仅对于选择吸附剂和多相催化剂有重要的实际意义，而且对了解吸附和催化过程的机理有一定的理论意义。

吸附热主要分为积分吸附热和微分吸附热两类。积分吸附热是指在一较长的吸附过程中吸附平衡时吸附剂表面吸附相当量的吸附质累积热量的变化。微分吸附热是指吸附过程中某一瞬间每吸附微量吸附质的热量变化。显然，前者是吸附热量变化的平均结果，与表面覆盖度无关；而当固体表面不均匀时后者则明显与表面覆盖度有关。此外，还常用等量吸附热的概念，它是吸附等量吸附质时的微分吸附热，色谱法测出的就是等量吸附热。

测定吸附热的方法主要有直接量热法，吸附等温线计算法和色谱法等。直接量热法是用各种精确的量热装置进行的，它测出的一般是积分吸附热。等温线法是利用Clapyron-Clausius方程处理吸附等温线的结果得到的。

气相色谱法测定吸附热的根据是，吸附质在指定固体表面的吸附热与保留时间和温度有一定关系，故只要测定在不同温度下

该吸附质的保留时间即可求出吸附热。大量实验结果表明，这种方法不仅所得数据与其它方法的一致，而且实验装置简单，方法简便，可在接近实际应用的条件下进行。

在应用气相色谱法实际测定时吸附质以脉冲方式进样，其分压小，吸附质在固体表面上的覆盖度也很小，此时的吸附等温线近似为通过原点的直线，即处于 Henry 区。因此，吸附量与吸附质分压之比为定值，即吸附平衡常数 K_a 与吸附质浓度无关，而与色谱比保留体积 V_g 成正比

$$K_a \propto V_g$$

从热力学知，吸附过程自由能的变化 ΔG_a 与吸附平衡常数 K_a 间有下述关系

$$\Delta G_a = -RT\ln K_a$$

而

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a$$

式中 ΔH_a 为吸附热，ΔS_a 为吸附熵，T 为吸附温度。

综合以上 3 式，可得

$$\ln V_g = -\frac{\Delta H_a}{RT} + 常数 \qquad (1)$$

已知

$$V_g = \frac{(V_r - V_d)}{W}\frac{273}{T} = \frac{F(t_r - t_d)}{W}\frac{273}{T} \qquad (2)$$

式中：V_r 和 V_d 分别为吸附温度 T 时吸附质和非吸附质的比保留体积；t_r 和 t_d 分别为吸附质和非吸附质的保留时间；W 为吸附剂质量；F 为吸附时载气的平均流速。

令

$$t' = t_r - t_d \qquad (3)$$

t' 称为校正保留时间。在实际测定时 W 为定值，F 近似为定值。将(2)、(3)式代入(1)式，可得

$$\lg t' = -\frac{\Delta H_a}{2.303RT} + B \qquad (4)$$

式中：B 为与载气流速、吸附熵等因素有关的常数。

对固定量的吸附剂，吸附量小且相等的情况下，ΔH_a 在一定的温度范围内可视为常数。故据(4)式，以 $\lg t'$ 对 $1/T$ 作图可得一直线，由其斜率可求出 ΔH_a。

本实验测定苯在硅胶上的吸附热。

【仪器药品】

102G 气相层析仪，停表。

微量注射器，玻璃棉。

氮气钢瓶，氢气，苯，硅胶，石英砂。

【实验步骤】

1. 色谱法测定吸附热的流程如图11-1所示。

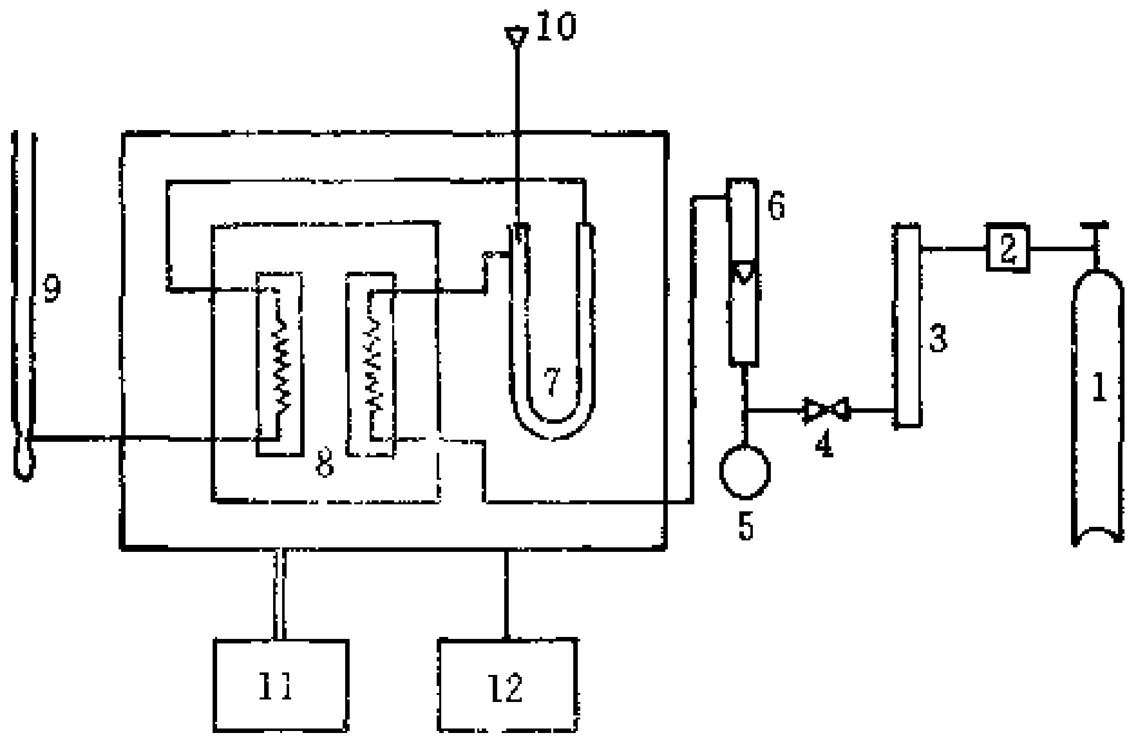


图11-1 气相色谱法测定吸附热流程示意图

1—氮气钢瓶 2—减压表 3—净化管 4—稳压阀 5—压力表
6—流量计 7—吸附柱 8—热导池 9—皂膜流速计 10—进样口和气化室 11—记录仪 12—温控器

2. 在吸附管中装入200mg 20—40目的硅胶，空余部分用粗石英砂填满，两端塞以玻璃棉。将吸附柱接入系统中。

3. 开启氮气钢瓶总节门，利用减压表控制出口分压约为$2kg \cdot cm^{-2}$（高压气瓶的使用参见实验14附录）。用稳压阀控制流量计读数约为$50ml \cdot min^{-1}$。堵住尾气出口，若流量计中转子很快下沉到底部，表明系统气密性良好，若仍有一定流量，则应检查系统内各接头处，并设法堵漏。

4. 接通总电源，打开温控器电源开关，利用温控装置使层析室（内装热导池和吸附柱）升温至150℃（实际温度应为表头指示温度与室温之和），在此温度和氮气流速为$20ml \cdot min^{-1}$条件下处理2h。此后氮气流速一直维持此值（包括改变温度后），用皂膜流速计准确测定流速值。

5. 使层析室温度降至80℃，气化室温度为130℃，细心调节使数值少变。打开热导池开关，调节桥路电流为120mA。

6. 经0.5h待温度、氮气流速、桥路电流都稳定后，打开记录仪电源开关，用调零钮调节使记录笔停于记录纸中部，讯号衰减置于1/1档，记录纸以最慢速度运动。待基线稳定后，将讯号衰减调至1/2档，基线调至零点，走纸速度为$10 \times 120mm \cdot h^{-1}$。

7. 用5μl微量注射器取0.6μl苯，从氢气袋中取3.4μl氢气（非吸附质气体）。从进样口迅速将样品注入。记录纸上出现的第一个峰（反峰）为H_2峰，第二个峰为苯峰。用秒表准确记取相对保留时间t'。

8. 重复步骤7至所测t'平行为止。

9. 依次使层析室温度升至90℃、100℃、110℃，讯号衰减置于1/4档，其它条件维持不变，按步骤7、8进行实验。

10. 实验过程中要随时注意各条件的稳定性，若有变化及时调节。

11. 实验结束后关闭各器件和仪器的总电源。10—20min后关闭氮气钢瓶总节门，待减压表指零后松开减压表手轮及稳压

阀，夹住尾气出口橡皮管。

【结果处理】

1. 列表记录和表示实验数据。

2. 作 $\lg t'$-$1/T$ 图，依(4)式求出吸附热 ΔH_a。

【参考资料】

[1] Nelsen, F. N., Eggertsen, F. T., Anal. Chem., 30, 1387 (1958).

[2] Eberly, Jr. P. E., J. Phys. Chem., 65, 68 (1961).

[3] 杨锡尧，侯镜德，"物理化学的气相色谱研究法"，北京大学出版社(1989)。

[4] Atkinson, D., Curthoys, G., J. Chem. Educ., 55, 564(1978).

实验12　四氯化碳法测定孔性固体比孔容

【实验目的】

了解毛细凝结理论的基本原理；掌握测定孔性固体比孔容的一种方法；用四氯化碳凝聚法测定活性炭的比孔容。

【基本原理】

单位质量孔性固体所含孔的总体积称为比孔容，以V_p表示。比孔容的大小与比表面、孔径大小有一定联系。如，可根据比孔容和比表面S的数据计算平均孔半径$\bar{r}$

$$\bar{r}=2V_p/S \tag{1}$$

比孔容可用测定孔性固体的视密度和真密度求出，也可用本实验的方法测出。

根据 Kelvin 公式，在一定温度下孔性固体发生毛细凝结的孔半径与气体或蒸气的相对压力P/P_0、凝聚态吸附质的表面张力γ、凝聚态吸附质与固体表面的接触角θ及凝聚态吸附质的摩尔体积$\bar{V}$有关

$$r=\frac{-2\gamma\bar{V}\cos\theta}{RT\ln P/P_0} \tag{2}$$

由此式可知，P/P_0越大，可发生毛细凝结的孔半径越大。以四氯化碳为吸附质，25℃时不同相对压力下可发生毛细凝结的孔半径数值列于附录17中。由表可知，当P/P_0为0.95时可使半径小于40nm的孔发生毛细凝结。显然，凝聚在孔中的四氯化碳体积即为小于40nm的孔的总容积。

考虑到当四氯化碳的P/P_0为0.95时已能填充绝大多数孔性

固体的孔（特别是活性炭，因为活性炭大多数孔为微孔），而当$P/P_0>0.95$时在固体颗粒间可能会发生四氯化碳的凝结，故通常选定在$P/P_0=0.95$时测定比孔容。

当吸附剂的孔完全被四氯化碳充满后，根据填充的四氯化碳的量W_{CCl_4}、四氯化碳在实验温度时的密度d_t及吸附剂总量W即可求出比孔容V_p

$$V_p=\frac{W_{CCl_4}}{W\cdot d_t}\quad (ml\cdot g^{-1}) \tag{3}$$

为控制四氯化碳的相对压力P/P_0，可使四氯化碳与室温下蒸气压极低的正十六烷构成混合体系使用。

【仪器药品】

油泵，天平。

真空干燥器，水银压力计，缓冲瓶，冷阱，杜瓦瓶，干燥管，称量瓶。

四氯化碳，正十六烷，活性炭，冰盐冷冻剂。

【实验步骤】

1．实验装置如图12-1所示。

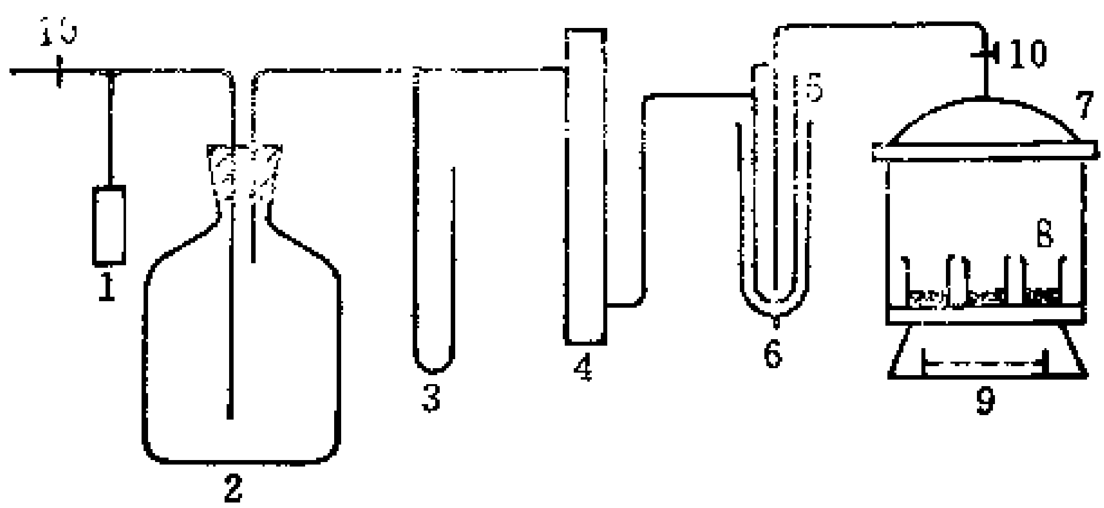


图12-1　四氯化碳法测定比孔容装置图

1—油泵　2—缓冲瓶　3—压力计　4—干燥管　5—冷阱　6—杜瓦瓶　7—干燥器　8—吸附剂　9—四氯化碳-正十六烷混合液　10—活塞

2. 配制四氯化碳-正十六烷混合液。取174ml四氯化碳和26.2ml正十六烷混合，混合液的折射率应在1.457—1.458之间。此混合液四氯化碳的相对压力P/P_0约为0.95。

3. 在上述溶液中补加10ml四氯化碳，用以补偿实验时冷阱中冷凝出的10ml四氯化碳。将混合液放入真空干燥器7底部的大培养皿9中，并加几粒沸石。

4. 将待测活性炭在200℃处理4h，冷却后备用。在3个称量瓶中各准确称入1--2g活性炭样品。将称量瓶放入真空干燥器中，打开称量瓶盖。

5. 在冷阱外的杜瓦瓶中放入冰盐冷冻剂，使温度约在-5—-10℃之间。

6. 用油泵使装置系统抽真空，待保干器中混合液沸腾，并在冷阱中凝有约10ml冷凝液时关闭干燥器顶部活塞10，停止抽气。室温下放置4—16h，使活性炭与四氯化碳达到吸附平衡。记录室温。

7. 打开干燥器上之活塞10，并开启干燥器，迅速盖紧称量瓶盖子，准确称重。

【结果处理】

根据活性炭量及因四氯化碳在全部孔中的凝结而引起的活性炭增量，依式(3)计算活性炭的比孔容。若已知活性炭的比表面可依式(1)计算平均孔半径。

不同温度时四氯化碳的密度值见下表。

t/°C	10	12	14	16	18	20	21	22
d_t/(g·cm^{-3})	1.613	1.609	1.605	1.602	1.598	1.594	1.592	1.590
T/°C	23	24	25	26	27	28	29	30
d_t/(g·cm^{-3})	1.588	1.586	1.585	1.583	1.581	1.579	1.577	1.575

【参考资料】

[1] Bensi, H.A., Bonnar, R.U., Lee, C.F., *Anal. Chem.*, 27, 1963 (1955).

[2] 刘希尧，"工业催化剂分析测试表征"，烃加工出版社（1990）。

实验13　BET容量法测定固体比表面

【实验目的】

了解气体在固体表面物理吸附的基本概念；掌握BET多分子层吸附理论的基本假设和BET二常数公式的应用；用BET容量法测定硅胶的比表面。

【基本原理】

处于固体表面上的原子或分子有表面（过剩）自由能，当气体分子与其接触时，有一部分会暂时停留在表面上，使得固体表面上气体的浓度大于气相中的浓度，这种现象称为气体在固体表面上的吸附作用。通常把能有效地吸附气体的固体称为吸附剂；被吸附的气体称为吸附质。吸附剂对吸附质吸附能力的大小由吸附剂、吸附质的性质，温度和压力决定。吸附量是描述吸附能力大小的最重要的物理量，通常用单位质量（或单位表面面积）吸附剂在一定温度下在吸附达到平衡时所吸附的吸附质的体积（或质量、摩尔数等）来表示。对于一定化学组成的吸附剂其吸附能力的大小还与其表面积的大小、孔的大小及分布、制备和处理条件等因素有关。一般应用的吸附剂都是多孔性的，这种吸附剂的表面积主要由孔内的面积（内表面）所决定。1g固体所具有的表面积称为比表面。比表面和孔径大小及分布是描述吸附剂的重要宏观结构参数

测定固体比表面的基本设想是测出在1g吸附剂表面上某吸附质分子铺满1层所需的分子数，再乘以该种物质每个分子所占的面积，即为该固体的比表面。因而，比表面的测定实质上是求出

某种吸附质的单分子层饱和吸附量。

测定吸附量的一般原则是在一定的温度下将一定量的吸附剂置于吸附质气体中，达到吸附平衡后根据吸附前后气体体积和压力的变化或直接称量的结果计算吸附量。测定方法一般分为动态法和静态法两种。前者有常压流动法、色谱法等；后者有容量法、重量法等。

容量法是在精确测定过体积的真空体系中装入一定量的吸附剂，引入气体，在一定温度下达到吸附平衡，根据气体压力因吸附而产生的变化计算吸附量。

对于一定的吸附剂和吸附质，在指定温度下吸附量与气体平衡压力的关系曲线称为吸附等温线。吸附等温线有多种类型，描述等温线的方程称为吸附等温式（方程）。BET 方程是多分子层吸附理论中应用最广泛的等温式。

BET 理论的基本假设是：吸附剂表面是均匀的；吸附质分子间没有相互作用；吸附可以是多分子层的；第二层以上的吸附热等于吸附质的液化热。由这些假设出发可推导出BET 二常数公式

$$\frac{P}{V(P_0-P)}=\frac{1}{V_m C}+\frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \qquad (1)$$

式中 V 是在气体平衡压力为 P 时的吸附量；V_m 是单分子层饱和吸附量；P_0 是在吸附温度时吸附质气体的饱和蒸气压；C 是与吸附热有关的常数。

显然，若实验结果服从 BET 方程，则根据测定结果以 $P/V(P_0-P)$ 对 P/P_0 作图可得一直线，由该直线的斜率和截距可求出 V_m

$$V_m = 1/(\text{斜率}+\text{截距}) \qquad (2)$$

若 V_m 以标准状态下的体积(ml)度量，则比表面 S 为

$$S=\frac{V_m N_A \sigma}{22400W} \qquad (3)$$

式中：N_A 是 Avogadro 常数，σ 是每个吸附质分子的截面积，W

是吸附剂质量(g)，22400是标准状态下1mol 气体的体积(ml)。

吸附质分子的截面积可由多种方法求出，其中应用较多的一种可利用下式计算

$$\sigma = 1.09\left(\frac{M}{N_A d}\right)^{2/3} \tag{4}$$

式中：M为吸附质的分子量，d为在吸附温度下吸附质的密度.对于氮气，在78K时σ常取的值是0.162nm^2(16.2Å^2)。

BET二常数公式的应用范围是P/P_0在0.05至0.35之间，这是在测定吸附量和数据处理时要特别注意的。

当$C \gg 1$时（对于许多吸附剂在－196℃吸附氮时C值常都很大），式(1)可简化为

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{P}{V_m P_0} \tag{5}$$

即$P/V(P_0-P)$对P/P_0作图所得直线截距近于零，故而

$$V_m = 1/斜率$$

因此，在这种情况下只要选测P/P_0在0.05至0.35间任一点的吸附量V值，即可按(5)式计算出V_m。此方法是在特定条件下BET法的简便方法，常称为一点法。

【仪器药品】

BET容量法实验装置一套，超级恒温槽，样品加热电炉。
气体温度计，杜瓦瓶。
硅胶，液氮，高纯氮气。

【实验步骤】

1. 实验装置

BET容量法实验装置有简有繁，多种多样。下图是一种自装装置示意图，可分为3部分。

① 真空的获得与测量部分，包括机械泵、扩散泵、冷阱、

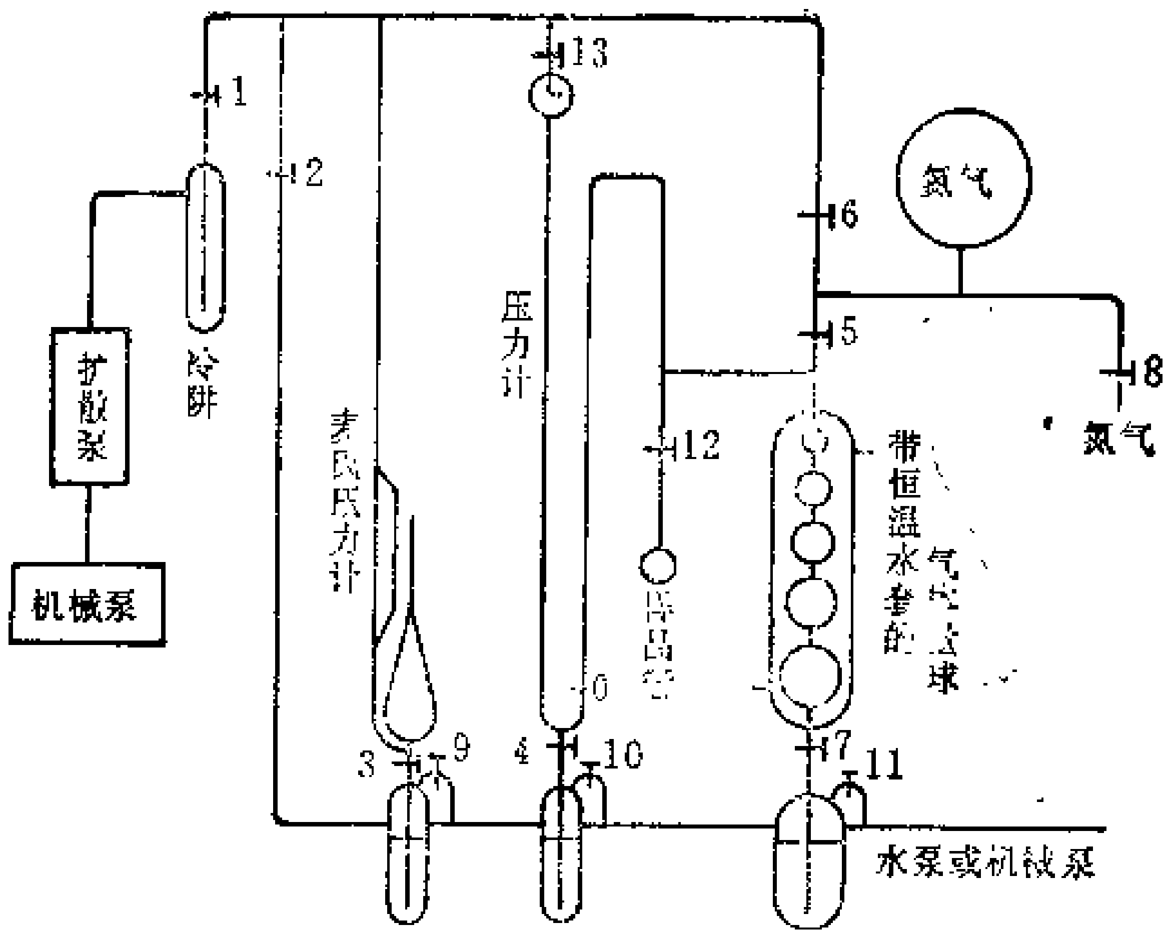


图13-1 BET 容量法装置示意图

1—8，12—13—两通活塞，9—11—Y形三通活塞（可接通大气或水泵）

麦氏压力计等。

② 气体吸附部分。包括吸附剂管、压力计和气体量球。

③ 辅助设备部分。包括吸附质气体（本实验用高纯氮气）的净化及储存、吸附温度的测量（如气体温度计）、吸附剂脱气装置、超级恒温槽等。

2. 准备工作

① 装样品。将吸附剂样品管取下，洗净、烘干，装入已处理过并经称重的样品，再将样品管接到系统上。

向氮气储瓶中充入经纯化的氮气。

校正气体量球各球体体积。

② 真空的获得。先将全部活塞关闭。打开活塞 2、3、4、7、12和13，将活塞9、10和11接通水泵系统，用水泵（或机械真空泵）抽气，10min 后关闭活塞 2，开动机械泵，慢慢打开活塞1，

当水泵抽至最低压力后关闭活塞9、10、11，停止水泵抽气。当机械泵将系统真空度抽达1.3Pa(10^{-2}mmHg)后开启扩散泵，达0.13Pa(10^{-3}mmHg)后在冷阱外套上装有液氮之杜瓦瓶，继续抽气。至所要求压力后关闭活塞1，再依次关闭扩散泵和机械泵。

检漏。玻璃管壁上的漏洞可用真空探漏器检查。若体系较大时，抽真空后可将全部活塞关闭，分段开启活塞，若真空度有明显下降即为此前后二活塞间系统有漏。活塞因本身质量或真空脂涂抹不匀而造成的漏气，较难检查，只有重新涂真空脂或更换活塞解决。

③ 脱气。真空系统中玻璃管壁所吸附的气体应在抽真空时用吹风机等加热装置使管壁均匀加热而除去。否则，在停止抽气后管壁逐渐放气使真空度难以维持。

④ 毛细管体积的测定。压力计零点0、活塞12、气体量球以上、活塞5之间为厚壁毛细管（毛细管内径1—2mm），此段体积需精确测量。向气体量球恒温水套中通入恒温水，将系统抽至真空度为0.13Pa后关闭活塞12，使活塞10接通大气，缓慢地开启活塞4，使汞面升至0点以上约200mm；再先后开启活塞11和7，使汞面升至气体量球之中间部（如第三个球体）。经活塞5引入氮气。调节压力计汞面至0点处，气体量球汞面至最下球之起点处。待压力平衡后用测高仪读取压力数值，同时记下未充汞的气体量球体积。依次提高气体量球中汞面位置以改变气体体积，同时调节压力计使右臂汞面一直在0点处，读取相应的压力值，直至气体量球全部为汞所充满。

当温度恒定时，毛细管部分的体积$V_{毛}$、未被汞充满的气体量球的体积$V_{球}$和平衡气体压力P间有下述关系

$$P(V_{毛}-V_{球})=常数$$

上式也可写为

$$PV_{球}=常数-PV_{毛}$$

$V_{球}$已经标定，为已知值。故以$PV_{球}$对P作图，所得直线的负斜

率即为$V_毛$。可重复测定几次，取平均值。

⑤“死空间”的测定。“死空间”是指活塞12以下样品管中除吸附剂本身实在体积以外的总体积，即为样品管空余部分和吸附剂孔体积。将吸附剂装入样品管后，脱气，抽真空至1.33×10^{-2}—1.33×10^{-3}Pa(10^{-4}—10^{-5}mmHg)，用与测量毛细管体积相同的方法测出“死空间”体积。

⑥ 用气体温度计测量决定吸附温度所用液氮的温度。气体温度计一般由测量头和U形管压力计组成，测量头中有在液氮温度下充入的氧。

3. 吸附量的测定

① 装好吸附剂，脱气后使体系抽真空至1.33×10^{-2}—1.33×10^{-3}Pa(10^{-4}—10^{-5}mmHg)。关闭活塞1、12和13。将气体量球中之汞面升至最下球的中部，压力计中汞面升至零点以上。

② 将吸附管浸于液氮中，向气体量球恒温水套通恒温水。

③ 通过活塞5引入一定量的氮气，引入量视样品比表面大小及样品量而定。平衡后，使压力计右管汞面在0点处，气体量球中汞面在最下球之下刻度处。用测高仪测定压力值，记下量球中气体体积及恒温水的温度。

④ 打开活塞12，吸附开始进行。不断调节压力计使右管中汞面在0点处。吸附平衡后记下压力、气体体积和温度。

⑤ 提高气体量球中汞面，使汞充满最下面的一个球体，待吸附平衡后记下相应的数据。

⑥ 重复上述步骤，直至气体量球全部为汞充满，分别记取相应的各组数据。

⑦ 实验可重复几次。

4. 实验注意事项

① 实验前要熟悉真空的获得与测量知识（见本实验附录），了解本实验装置，特别要清楚各活塞的用途，对储汞容器各活塞的开关要十分小心，以免汞的冲溅。

② 市售液氮多不纯净，故需经常测其温度并查出相应的P_0。

③ 读压力前，轻弹压力计管，使不致因汞在玻璃管壁上的粘附而使读数不准。

④ 吸附平衡时间因吸附剂不同而异，但一定要保证达到吸附平衡后方可测量。

【结果处理】

1. 吸附量的计算

吸附量V是吸附前氮气体积V_0与吸附后剩余氮气体积$V_余$之差值，即

$$V=V_0-V_余$$

而

$$V_0=V_球+V_毛$$

校正至标准状态[0℃，1.013×10^5Pa(1atm)]时，

$$V_{0,标}=V_球\frac{273.2}{1.013\times10^5}\frac{P_0}{T_球}+V_毛\frac{273.2}{1.013\times10^5}\frac{P_0}{T_毛}$$

式中：P_0是吸附前气体压力(Pa)，$T_球$和$T_毛$分别为气体量球和毛细管部分的温度(K)。

吸附平衡后剩余气体的体积$V_余$经校正至标准状态，为

$$V_{余,标}=V_{球,余}\frac{273.2}{1.013\times10^5}\frac{P_1}{T_球}+V_毛\frac{273.2}{1.013\times10^5}\frac{P_1}{T_毛}$$

$$+V_死\frac{273.2}{1.013\times10^5}\frac{P_1}{T_死}$$

式中：P_1是吸附平衡后气体压力(Pa)，$T_死$是“死空间”的温度(K)。

这样

$$V_标=V_{0,标}-V_{余,标}$$

这样计算得到的吸附量是假设吸附气体是理想气。若校正其不理想性可用下式

$$V_{实}=V_{标}\left(1+\frac{aP}{1.013\times10^{5}}\right)$$

在温度一定时a为常数：-195℃时，$a=0.05$；-183℃时，$a=0.0287$。

根据实验所得数据按上述方法计算可以算出不同平衡压力时之吸附量。

2．计算吸附剂比表面

查出在吸附温度的液氮饱和蒸气压P_0，用P/P_0在0.05—0.35间的实验数据作$P/V(P_0-P)$对P/P_0的图。由所得直线求出其斜率和截距，进而求出单层饱和吸附量V_m。比表面S可依（3）式求出。

3．用一点法计算比表面

选取P/P_0在0.05—0.35间的任一组实验数据，依式(5)计算出V_m，再计算出比表面。与前计算结果比较之。多取几组数据计算。由所得结果说明一点法的意义。

4．列表表示实验数据和计算结果，并对实验方法和所得结果进行讨论。

【参考资料】

[1] Brunauer, S., "The Adsorption of Gas and Vapours", Vol. 1, Princeton University Press, Princeton (1945).

[2] Gregg, S. J., Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd ed., Acadmic Press, London(1982).

[3] 顾惕人，化学通报，1，8（1963）。

[4] 童祜嵩，"颗粒粒度与比表面测量原理"，上海科技文献出版社（1989）。

实验13-附录　真空的获得与测量

凡是压力低于1.013×10^5 Pa(1atm)的任何气态空间称之为真空，在此空间内气体的稀薄程度常以压强值的大小表示。

为了应用的方便，真空空间可分为几个范围

粗真空	1.013×10^5—1.333×10^3Pa (760—10Torr)
低真空	1.333×10^3—0.1333Pa (10—10^{-3}Torr)
高真空	0.1333—1.333×10^{-6}Pa (10^{-3}—10^{-8}Torr)
超高真空	<1.333×10^{-6}Pa (10^{-8}Torr)

在真空中气体分子的密度N可由下式计算

$$N=7.28\times10^{16}\frac{P}{T}$$

P为压力，以Pa表示；T为温度，以K计。这样，在室温下不同真空度时分子密度如下

真空度	气体密度 (molec·ml^{-1})
1.333×10^{-3}Pa (10^{-5}Torr)	3×10^{11}
1.333×10^{-6}Pa (10^{-8}Torr)	3×10^{8}
1.333×10^{-8}Pa (10^{-10}Torr)	3×10^{6}
1.333×10^{-13}Pa (10^{-15}Torr)	30

由以上结果可知，在高真空时分子密度仍是可观的。

真空中分子密度N的大小决定了气体分子在无规运动时两次碰撞间自由通过的路程——平均自由路程$\bar{\lambda}$

$$\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}N\pi d^2}=\frac{T}{7.28\sqrt{2}\,10^{16}P\pi d^2}$$

d为分子直径。此式表示$\bar{\lambda}$与压力P成反比。

在气体压力较大时、气体分子密度大，气体沿导管流动如同液体的流动，单位时间内流过气体的体积（流量）U与气体的粘滞系数η、管子的半径R和长度l、管子两端的压力P_1和P_2有关

$$U=\frac{1}{\eta}\frac{\pi R^4}{16l}(P_2^2-P_1^2)$$

在气体压力低时，气体的运动以分子运动形式表现，上式不能适用，单位时间气体流量可用下式表示

$$U=\frac{d^3}{6l}\left(\frac{2\pi kT}{M}\right)^{1/2}$$

式中：M是气体分子量，k是 Boltzmann常数，d 为管子的直径，l 为管子长度。由此式可知，此时U与管子的直径和长度有很大关系，这正是在形成真空时总是选择短而粗的管子的道理。

1．真空的获得

为了使体系形成真空就必须将其中的气体排出或使气体分子不再能在体系内自由运动。因此，形成真空的方法有两类：① 应用机械的装置将体系中的气体抽出；② 利用吸气剂、捕集器等将体系中气体吸附。前者所用的装置常称之为抽气机、真空泵。有一种真空泵能将气体的压力从1.013×10^5Pa(1atm) 下降到一定的不太高的真空度，这种真空泵称为“前级泵”。另一种泵则只能从较低的真空度抽气至高真空度，这种泵称为“次级泵”。因此，欲达较高真空度常要将“前级泵”和“次级泵”“接力”使用。常用的“前级泵”有：水泵[1.013×10^5Pa—2.666×10^3Pa (760—20Torr)]、油泵[1.013×10^5Pa —0.1333Pa (760—10^{-3} Torr)]，分子筛吸附泵[1.013×10^5Pa—1.333Pa(760—10^{-2}Torr)]；“次级泵”有扩散泵[0.1333Pa—1.333×10^{-4}Pa(10^{-3}—10^{-6}Torr)]、钛泵[1.333Pa—1.333×10^{-8}Pa(10^{-2}—10^{-10}Torr)]等。

① 水(流)泵。其基本原理是将一股水流从一收缩的喷口急速喷出，从而带走周围的气体。由于受水蒸气压的限制水(流)泵的极限真空度不高。

② 机械真空泵。机械真空泵的工作基本原理是在由青铜或钢制的圆筒形定子中装一钢制实心转子，定子与转子全部浸于蒸气压很低的纯净的真空泵油中，通过转子的连续转动将体系中

的气体抽出、压缩和排出。机械真空泵有单级旋片式、双级串联旋片式、气镇式等。图13-2是旋片式机械真空泵示意图。这种泵的转子上嵌有2个旋片，该旋片有弹簧装置使保证转子转动到任何位置时都能与定子内壁紧贴。这样，泵的进、排气口和定子与转子之间的空间就被二旋片分隔为2部分：与进气口连接的进气部分和与出气口连接的排气部分。当转子按顺时针方向旋转时此二部分的体积周期性地扩大和压缩。进气部分膨胀时压力降低，使体系内之气体抽出；排气部分体积缩小时压力升高可将气体排出。转子连续转动不断地抽气、压缩、排气，从而使体系达到真空。

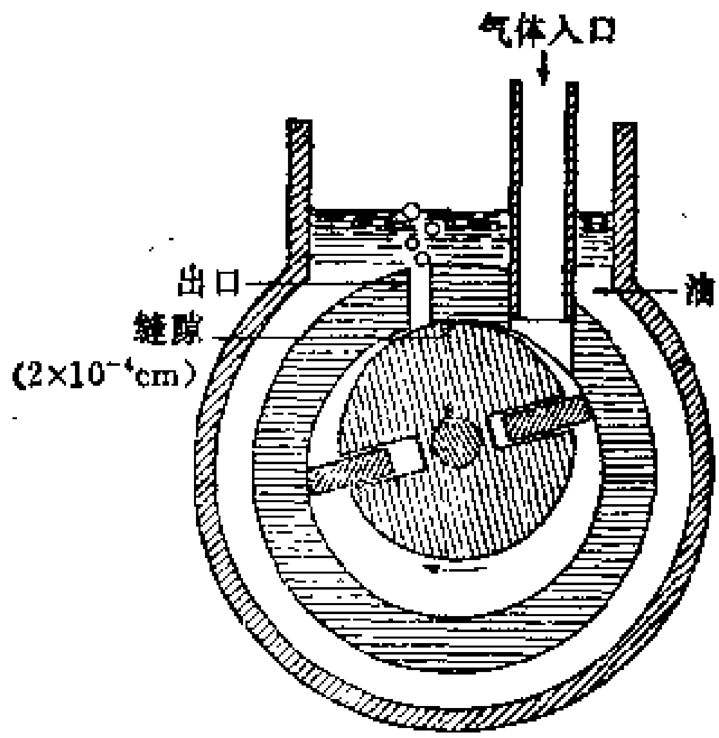


图13-2　旋片式机械真空泵示意图

泵体中的真空泵油起润滑、密封和冷却作用。

普通旋片式机械真空泵用于抽除可凝性蒸气（如水蒸气等）有一定困难。原因是在泵体内压缩部分产生的很大压缩比可使可凝性气体液化而混入真空泵油中，在压力降低时它们又可能部分气化。这样就使得真空度变坏，并降低真空泵油的其它性能。气镇式真空泵可免除此弊病，这类泵是在普通旋片式真空泵定子上的适当位置开一小孔，使在某一瞬间大气经小孔进入压缩空间改

变空气和蒸气的压缩比，大部分蒸气不致液化而被排出。

为使机械真空泵有良好的抽真空能力和延长其使用期，使用机械真空泵应注意以下几点：

● 保持泵内真空泵油的清净，并经常检查油面是否在要求的高度；

● 启动前要检查电源电压是否与标牌上的额定电压一致，对三相电机还要注意运转方向，以防倒转喷油；

● 不能直接用于抽除HCl、Cl_2等腐蚀性气体，以免损坏机件，降低抽气效力；

● 在欲抽真空体系和泵入气口间一般应装有干燥吸收装置，以避免可凝性气体的进入。例如，常可用$CaCl_2$、P_2O_5、硅胶、4A沸石除去水汽，用活性炭除去烃类蒸气等，用低温冷阱的效果尤佳，常用致冷剂为液氮（-196℃）和干冰（-78℃）；

● 在真空泵停止工作前应先切断与真空体系的联系并使泵的进气口与大气接通，以免停转时真空泵油倒吸入真空体系中；

● 机械真空泵结构虽不复杂但要求密封性好，故万一需要拆卸清洗和更换真空泵油时要注意不使各部分机件受损伤。

③ 扩散真空泵．扩散真空泵是次级泵，通常用机械真空泵为其前级泵。扩散真空泵工作的基本原理是利用某些液体在高温加热气化后形成的气流喷射将经前级泵抽过的待抽真空体系中残余气体分子带向前级泵抽气口抽走，气化的液体冷却后又回到加热釜中重新气化。实验室常用的扩散泵有两种：

● 汞扩散泵．图13-3是一种汞扩散泵及与体系连接的示意图．汞在加热釜中热至约185℃沸腾，汞气流经冷凝器上部之喷口喷出，将待抽真空体系中之残余气体冲带到冷凝器下部，富集之残气被前级泵抽走，同时汞蒸气冷却成液态汞回流入加热釜中重新气化。在汞扩散泵与真空体系间需装一冷阱（可用液氮或干冰冷却）以捕集汞蒸气，因为在室温下汞的蒸气压也可达

0.1333Pa。

●油扩散泵．油扩散泵的结构如图13-4所示．在这种扩散泵中以蒸气压低的油类（如硅油在室温下蒸气压低于1.333×

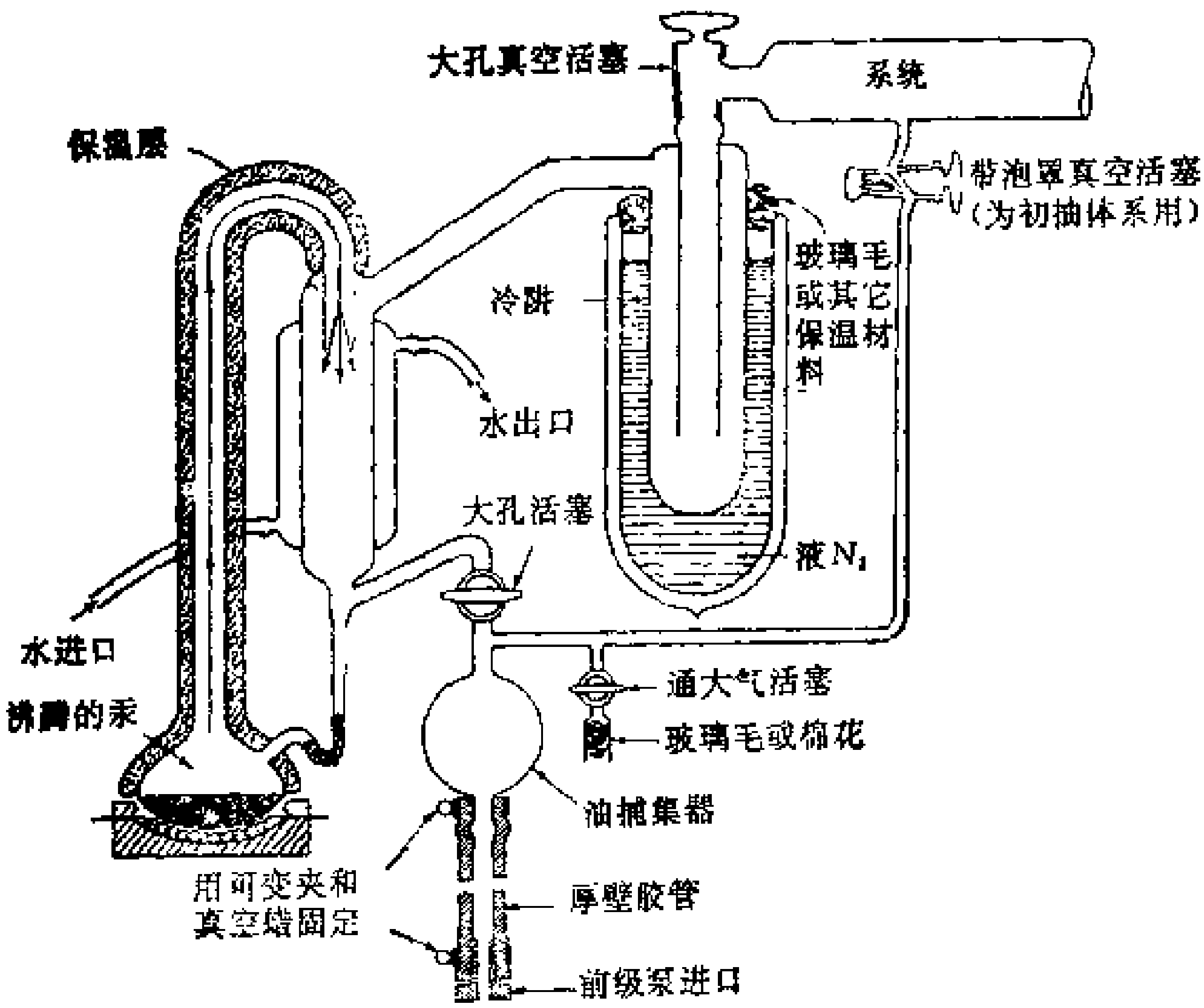


图13-3　汞扩散泵及与真空系统连接情况示意图

10^{-5}Pa）为工作介质．油扩散泵的工作原理与汞扩散泵相似：经加热沸腾的油蒸气通过喷口（为提高效率有的扩散泵有几级串接的喷口）按一定角度高速喷出，待抽真空的体系中的气体分子被油蒸气分子冲击并富集到扩散泵体下部，再由机械真空泵抽走．油蒸气经冷却又回到加热器．由于油的分子量和分子体积都比汞的大，故可使气体分子有效加速，油扩散泵的抽气效率提高．扩散泵油高温会裂解和氧化．油分子也可能玷污系统，因此需待前

级泵抽至1.333Pa(10^{-2}Torr)时方可开始加热油扩散泵，且要控

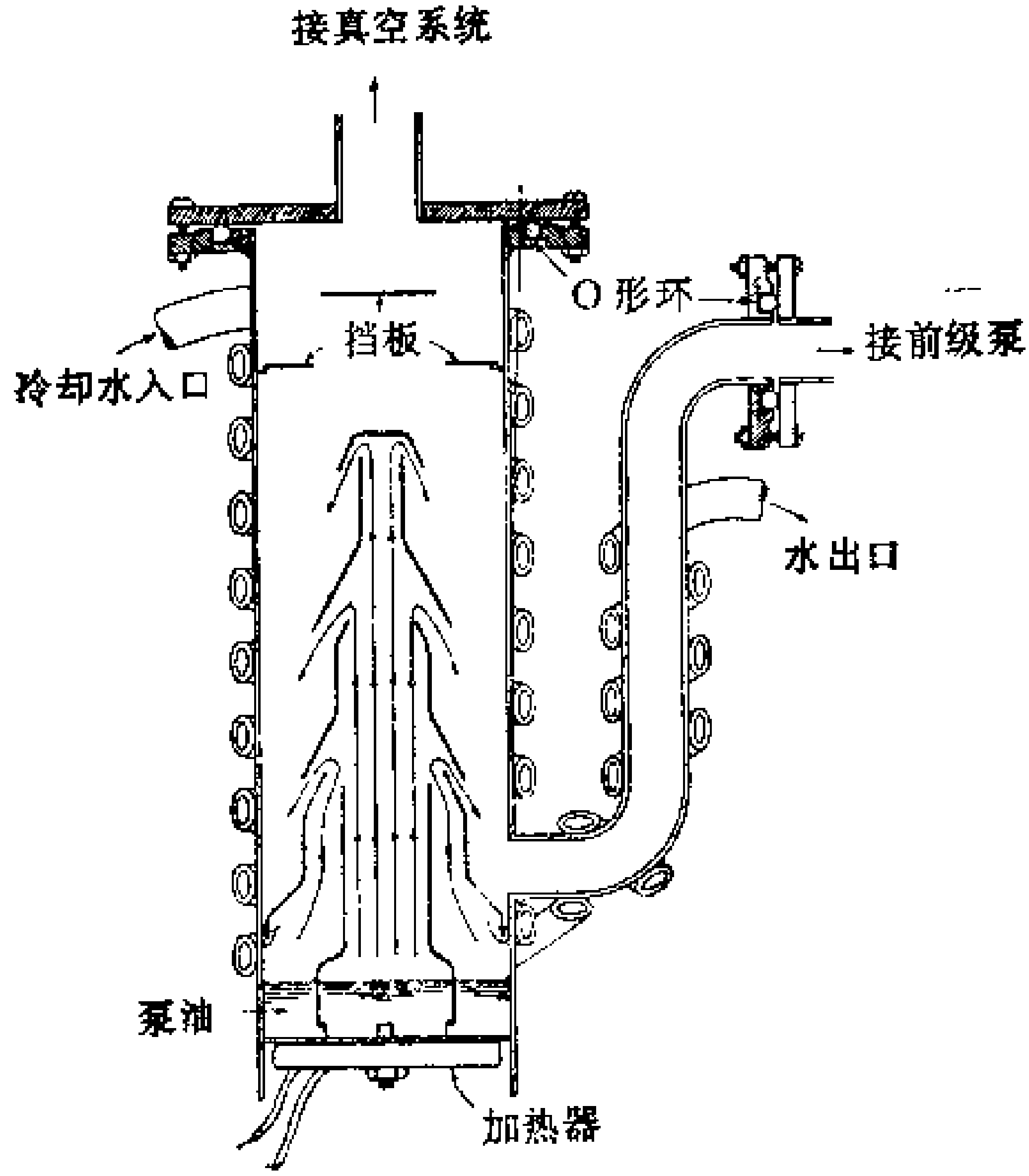


图13-4 油扩散泵示意图

制油温不可过高，最好也安装冷阱以防油分子向真空体系扩散。

2. 真空的测量

测量低压下气体压强的装置称为真空规或真空计。常用真空规及其测量范围列于表13-1中。在这些真空规中最常用的是麦氏真空计、热偶规和电离真空计。

① 麦氏真空计。这是实验室最常用的一种绝对真空规，它的测量范围大，常用于校准其它类型的真空计。利用麦氏真空计测量真空度的基本原理是：将与真空体系相通的

表13-1 真空规及其测量范围

真空规	测量范围
汞压力计	$1.333\times10^{2}-1.333\times10^{5}$Pa(1-1000Torr)
油压力计	$3.999-1.333\times10^{3}$Pa(0.03-10Torr)
热偶规	$0.1333-3.999\times10^{2}$Pa(10^{-3}-3Torr)
皮拉尼(Pirani)规	$1.333\times10^{-2}-0.3999\times10^{2}$Pa($10^{-4}$-0.3Torr)
麦氏真空计	$1.333\times10^{-3}-1.333\times10^{2}$Pa($10^{-5}$-1Torr)
电离真空规	
α粒子电离真空规	$1.333\times10^{-2}-1.333\times10^{4}$Pa($10^{-4}$-100Torr)
冷阴极电离真空规	$1.333\times10^{-4}-1.333$Pa($10^{-6}-10^{-2}$Torr)
热离子电离真空规	$1.333\times10^{-6}-0.1333$Pa($10^{-8}-10^{-3}$Torr)
B-A型电离真空规	$1.333\times10^{-9}-0.1333$Pa($10^{-11}-10^{-3}$Torr)
磁控电离真空规	$1.333\times10^{-10}-0.1333$Pa($10^{-12}-10^{-3}$Torr)

一部分气体加以压缩，比较压缩前后的体积与压力的变化，依波义耳定律即可计算出体系的压强。图13-5是一种麦氏真空计的构造示意图。一支一端封口截面已知的毛细管接在一个储球上端，P面以上储球和毛细管容积已精确测量。与封口毛细管平行装有比较毛细管，此二管内径相等，比较毛细管用以消除毛细作用的影响，减小读数误差。通过活塞A与真空体系连接；B为三通活塞，可使储球与大气或辅助真空接通，以控制储球中汞面的升降。使用时先缓慢打开活塞A，使真空计与真空体系接通；同时将三通活塞B接通辅助真空，使储球中汞面一直在P点以下。待测真空体系与压力计上储球之真空度达平衡后，将活塞B缓慢转接大气，使储球中汞缓缓上升，当升至P点时汞恰将上储球与真空体系隔断，此时上储球内气体压强与待测真空体系中的相等，设为P。上储球体积事先经精确测量，设为V。汞面继续上升压入储球上之毛细管和比较毛细管中，此时储球上封口毛细管中的气体压强增大，而比较毛细管上端与真空体系相通，压强不受汞面上升的影响。这样，在两个毛细管中的气体压强不同，汞面形成高度差。

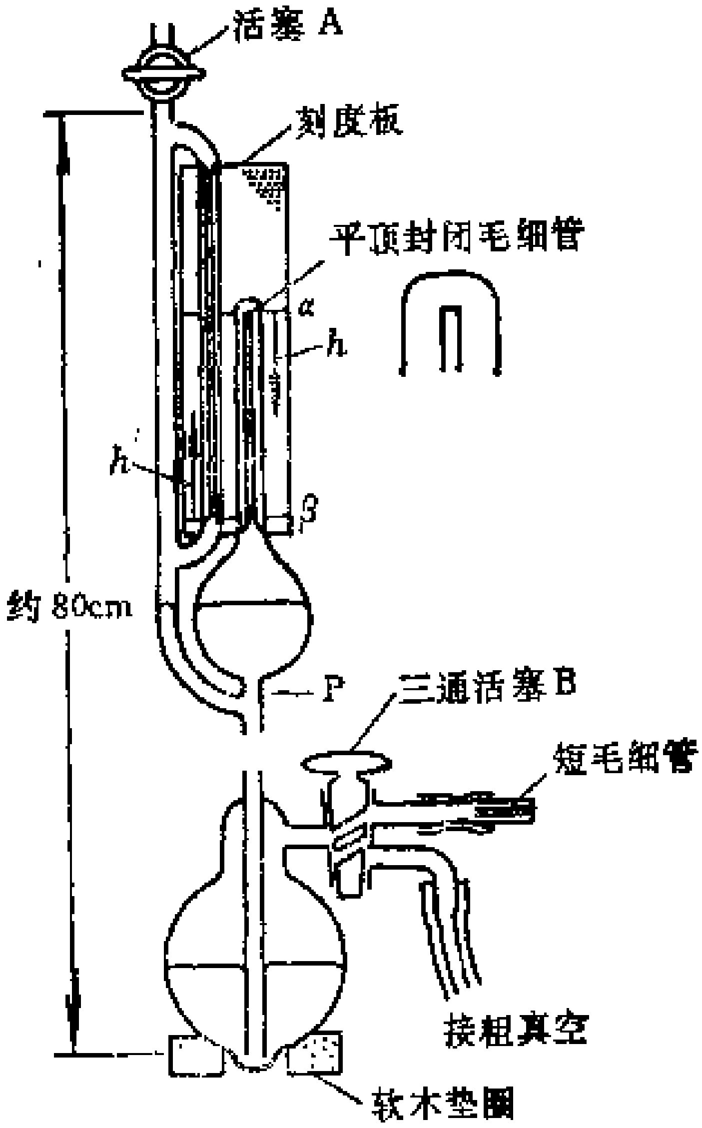


图13-5 麦氏真空计

使用麦氏真空计测量真空度可有两种方法：

○测量较高真空度（低压强）时将比较毛细管中汞面升至与封口毛细管顶端α相平。设在封口毛细管中气体的高度为h，毛细管截面积为A，则

$$P = \frac{A}{V}h^2 = Kh^2$$

如果某麦氏压力计$A = 1\text{mm}^2$，$V = 200\text{cm}^3$，则该压力计可测量至1.333×10^{-3}Pa(10^{-3}Torr)。

●测量较低真空度（高压强）时将储球中汞面恰好升至封口毛细管下端β处，此时比较毛细管中汞柱高度为h'，则

$$P = \frac{v}{V}h'$$

式中：v 为α与β间毛细管的体积，即 $v = A(\alpha - \beta)$。

从以上介绍可知，若A越小，V越大，则麦氏压力计可测的压强越低。但是，一般毛细管半径不能小于0.5mm，过小时则汞在玻璃壁上的粘附可使得汞面升降时汞柱会发生中断；V值也不能太大（如不超过500cm^3），否则可能使玻璃储球破裂。还要注意的是，麦氏压力计不能用于含有可凝性气体体系的测量。

② 热偶真空规。其工作原理是当气体压强低于13.33Pa (10^{-1}Torr) 时气体的导热系数与压强成正比，导热系数不同热电动势也发生变化，因而可得到热电势与真空度的关系。这种真空规的应用范围一般为13.33—0.1333Pa(10^{-1}—10^{-3}Torr)。

③ 电离真空规。其测量真空度的基本原理是，电离真空规管与真空体系连接，测量时通电后规管灯丝发射电子，这些电子在带正电压的栅极作用下高速向收集极运动，在运动过程中撞击气体分子使它们电离。这样形成的离子流与体系中气体分子的浓度成正比。因此，由离子流的大小可知气体的压强。电离真空规应用范围一般为0.1333—1.333×10^{-7}Pa(10^{-3}—10^{-9}Torr)。

实验14　流动色谱法测定固体比表面

【实验目的】

了解和掌握流动色谱法测定比表面的一般流程和利用BET二常数公式计算比表面的原理和方法；了解层厚法计算比表面的原理和方法；用流动色谱法测定氧化铝的比表面。

【基本原理】

流动色谱法测定吸附等温线和固体比表面的基本原理是将吸附质（本实验用氮气）在载气（本实验用氢气）流中通过一定量的吸附剂固体，当吸附剂温度降至液氮温度时，气流中的氮气很快达到吸附平衡.使吸附剂温度回升至室温，被吸附的氮气迅速脱附.使用一般色谱流程，用热导池鉴定器即可测量出脱附（或吸附）的氮气的量，改变氮气和氢气的流速（即改变氮的分压）可测得一组不同氮分压下的吸附量。利用BET二常数公式即可求出单层饱和吸附量，进而可计算出比表面（参见实验13）。

层厚法是一种简便的计算比表面的方法。许多实验结果证实，氮在多种固体上的吸附量V与单层饱和吸附量V_m之比V/V_m（即为吸附层数）与相对压力P/P_0间的关系重合。这就是说V/V_m与P/P_0间有函数关系　即

$$\frac{V}{V_m}=f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

将V_m换算成比表面S，则

$$\frac{V}{4.36V_m}=\frac{f\left(\frac{P}{P_0}\right)}{4.36}$$

即

$$\frac{V}{S}=\frac{f\left(\frac{P}{P_0}\right)}{4.36}$$

或

$$\frac{S}{V}=\frac{4.36}{f\left(\frac{P}{P_0}\right)}$$

式中：4.36(m^2)为1ml氮气铺成单分子层时所占据的面积。现已有 P/P_0 与 S/V 的关系表（见附录16），故而若已测得氮在某吸附剂上吸附时之平衡压力（即可知 P/P_0），就可从 P/P_0-S/V 表上查出相应的 S/V 值，再由已测出的在此相对压力下的吸附量 V 值就可以方便地计算出比表面 S 值了。

【仪器药品】

自装流动色谱法测比表面装置。

气体温度计。

氮气、氢气钢瓶，液氮，氧化铝。

【实验步骤】

1．流动色谱法测定固体比表面装置流程如图14-1所示。

2．样品的处理．准确称量吸附管，装入约0.01—0.05g氧化铝（样品量视比表面大小而定，比表面在几百平方米的样品，一般取0.01—0.05g即可），将样品管接入系统中．在微小的氮气流下用坩锅电炉加热样品（280—300℃）维持1h，以除去吸附的水汽等．处理完毕后迅速盖上样品管塞，在保干器中冷却后称重，计算出吸附剂样品量．吸附管一般为U形，装入样品后两端塞上少量玻璃毛．

3．气体流速的调节．将吸附管接入系统，净化管外用液氮冷却．开启氢气总阀门，调节稳压阀，使气压稳定在 $1kg\cdot cm^{-2}$．

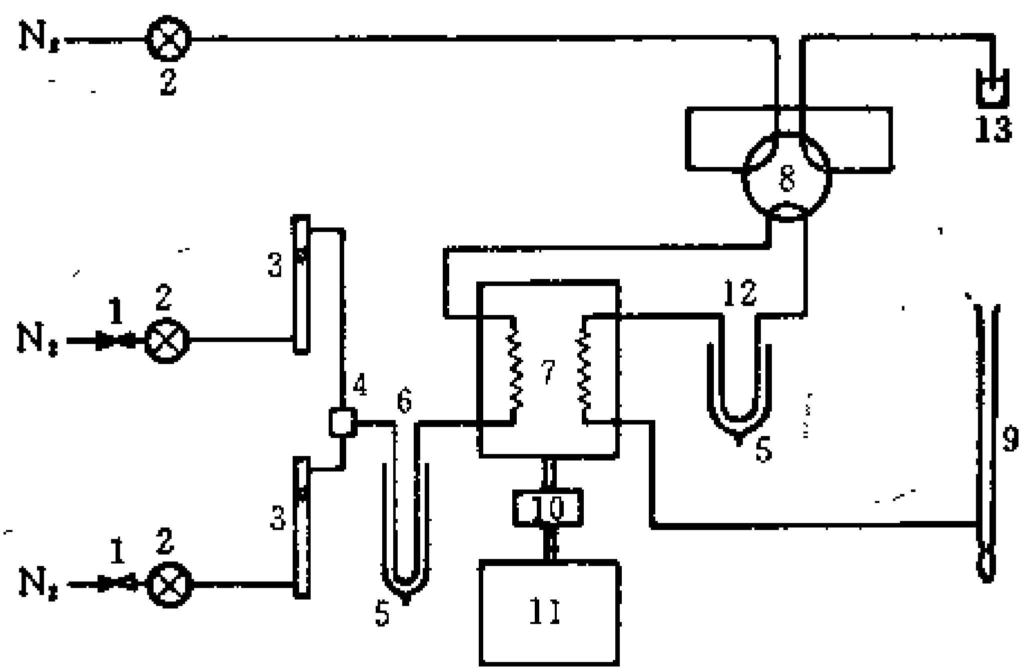


图14-1 流动色谱法测定比表面流程图

1—稳压阀 2—针形阀 3—流速计 4—混合器 5—杜瓦瓶 6—净化管 7—热导池 8—标准六通活塞 9—皂膜流速计 10—电桥 11—记录器 12—吸附管 13—小烧杯

调节针形阀，并用皂膜流速计标定，使氢气流速为50—60ml·min^{-1}。待氢气流速调好后，以相同方法调节氮气流速，使混合气流速为70—80ml·min^{-1}。氢和氮气的流速都要准确测量。

4. 电路的调节。在调节氢气流速时调节热导池电流为50—70mA。开启记录器，使基线稳定。

5. 在一杜瓦瓶中装入约4/5体积的液氮，用气体温度计测其温度，并查出该温度下液氮的饱和蒸气压P_0。

6. 将盛有液氮的杜瓦瓶套到吸附管上，氮气开始吸附，记录器上吸附峰出现后曲线又恢复至基线即说明已达到吸附平衡。

7. 迅速取下杜瓦瓶，换上一杯室温的水，很快会发生脱附，由记录器上可观察到脱附峰。

8. 在吸附进行时使六通活塞标准样管中通过氮气流。脱附完毕后（曲线又恢复至基线），转动六通活塞，标准体积的氮气进入系统，记录标准体积氮的峰面积。

9. 重复测定，直至在同一流速下脱附峰面积相近为止。

10. 改变氢和氮气的流速，在不同 P/P_0 条件下测定脱附峰的面积。测十余个点。

11. 记录实验温度和大气压数值。

【结果处理】

1. P/P_0 的计算

氮气在混合气流中的分压 P 可根据分压定律求出

$$P = P_{总}\frac{V_{N_2}}{V_{N_2}+V_{H_2}} = P_a\frac{v_{N_2}}{v_{N_2}+v_{H_2}} = P_a\frac{v_{N_2}}{v_{总}}$$

式中：P_a 为实验时的大气压值，V 为相应各气体的体积，v 为相应各气体的流速。

因此

$$\frac{P}{P_0} = \frac{v_{N_2}}{v_{总}}\frac{P_a}{P_0}$$

2. 吸附量的计算

利用下式计算脱附峰和标准体积氮的峰面积：

$$峰面积 = 峰高 \times 半高宽$$

显然，实际脱附峰的面积 $A_{实}$ 与标准体积氮的峰面积 $A_{标}$ 之比等于实际吸附量 V（以体积计）与标准体积氮之体积 $V_{标}$ 之比，即

$$V = \frac{A_{实}}{A_{标}}V_{标}$$

这样，根据测量出的 $A_{实}$ 和 $A_{标}$ 及给出的六通阀标定样体积即可算出吸附量。

3. 改变氢和氮气的流速比（即改变 P/P_0），得出不同相对压力时之吸附量。

4. 根据测出的吸附量 V 和相应的 P/P_0 值，作吸附等温线，并利用 BET 二常数公式处理，计算吸附剂的比表面。

5. 用层厚法计算比表面，与 BET 法求出之值比较。

【参考资料】

[1] Nelson, F.M., Eggertsen.F.T., *Anal,Chem.*, 30, 1387.(1958).

[2] Lowell,S., Shields,J.E.,"Powder Surface Area and Porosity",2nd edn., Chapman and Hall, London, New York(1984).

[3] 杨锡尧，侯镜德，"物理化学的气相色谱研究法"，北京大学出版社(1989).

[4] 严继民，张启元，"吸附与凝聚——固体的表面与孔"，科学出版社(1979).

实验14-附录　高压气体钢瓶的使用

高压气体钢瓶用以盛装 1.5×10^7Pa(150atm，1atm≐1.0×10^5Pa)的以下气体。气瓶的标记及工作压力列于下表。

气　体	瓶体颜色	标字颜色	工作压力/($kg\cdot cm^{-2}$)
氮	黑	黄	150
氧	浅蓝	黑	150
氢	深绿	红	150
空气	黑	白	150
二氧化碳	黑	黄	125
氨	黄	黑	30
氯	黄绿	黄	30
乙炔	白	红	
硫化氢	白	红	

由于高压气瓶中装有高压气体并且大多为易燃和助燃气体，因而有一定的危险性，在使用时要按照一定的规程操作。

① 高压气瓶在受高热、外力剧烈碰撞时有爆炸的危险。因此，高压气瓶要远离热源存放，搬运时要避免剧烈撞击（特别是气瓶口较易碰坏，钢瓶不使用时要旋好气瓶帽），直立和平卧放置时都要固定牢靠。

② 经常检查钢瓶口及与气表连接部位是否漏气。有些气

体有毒性（如氯气等），可燃气体与空气混合在一定比例范围内有爆炸危险，因此遇有气瓶漏气要及时处理。有时瓶口漏气更换垫片常可解决，但有的钢瓶口为固定结构，因而在拆卸瓶口垫片时要先了解所用钢瓶结构，以免发生危险。

③ 在使用钢瓶时一般都要接上减压气表，减压气表通常不能混用。旋接气表要注意接口螺纹方向，可燃气体（如氢气）钢瓶气门螺纹一般为反扣，不燃和助燃气体（如氮气、氧气）钢瓶气门螺纹为正扣。气瓶口和气表上切勿沾上易燃有机物，也不可用棉、麻等物品堵漏。

④ 开启气瓶总门时操作者不应对着气门和减压气表，以防万一总门或减压气表失控冲出伤人。

⑤ 各种气瓶均不可将气体用尽，要保留几个大气压的气体，以免给重新灌气带来困难。

⑥ 各种气瓶减压气表构造大同小异，现以氧气表为例作简单介绍。氧气表结构如图14-2所示。使用方法如下：逆时针方向

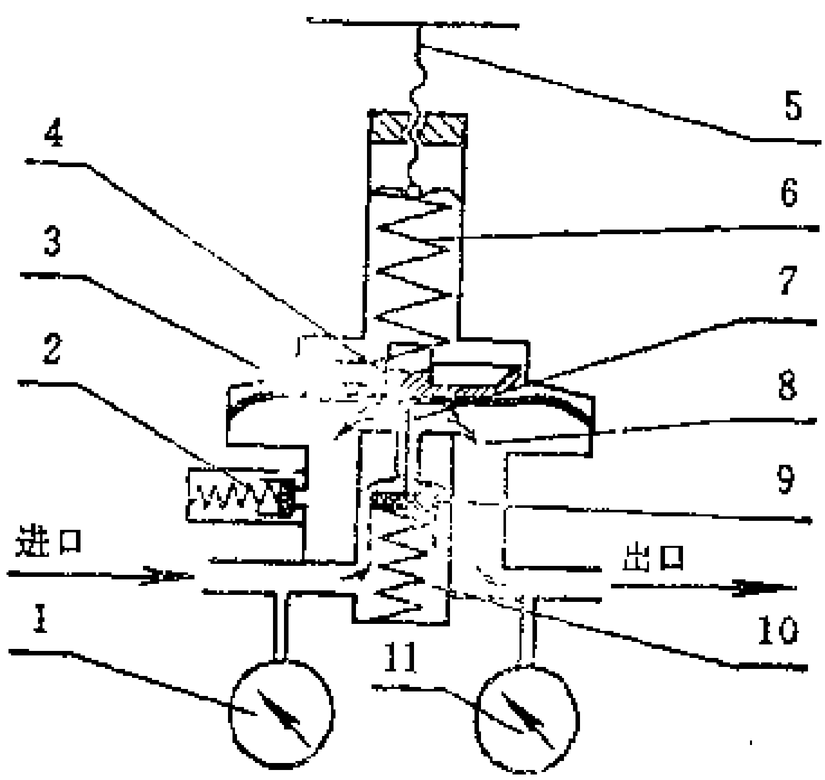


图14-2 氧气减压表结构示意图

1，11—压力表 2—保险装置 3—薄膜 4—压板 5—手轮
6—压缩弹簧 7—顶杆 8—低压室 9—活门 10—弹簧

旋松手轮5后，将气表进气口与钢瓶出气口紧密连接。打开钢瓶顶部开关节门，气瓶内之压力可由表1读出。顺时针方向旋动手轮5，压缩弹簧6，通过压板4、薄膜3和顶杆7打开活门9，钢瓶中之高压气体进入低压室8（压力由压力表11读出），并可由出口通出。调节手轮5的松紧程度可控制出口气体压力大小。停止工作时一定要先关闭高压气瓶顶上之总节门，待低压室中气体放完后（压力表1和11均指零）再完全松开手轮5。

实验15　迎头色谱法测定固体比表面

【实验目的】

了解迎头色谱法测定比表面的原理和方法；测定炭黑的比表面。

【基本原理】

迎头色谱法测定吸附等温线及固体比表面的基本原理与常压流动法的相似（参见实验16），是将吸附剂作为色谱柱固定相，用一惰性气流（本实验用氮气）将易挥发的且与吸附剂表面无化学作用的吸附质（如，苯、四氯化碳等）气体带入装有吸附剂的样品管，样品管与色谱鉴定器相连。惰性载气与吸附质气体的混合气流通过装吸附剂的样品管，刚开始时吸附质被吸附，样品管尾端仅有载气流出。当达到吸附平衡后，样品管尾端流出的气体中所含吸附质气体的浓度与进入样品管中的含量相同。改通入纯的载气流，被吸附的吸附质气体逐渐脱附，样品管尾端流出的气流中又会含有吸附质成分。经过一定时间后脱附完毕，样品管尾端流出的气体又仅为纯载气。

迎头色谱法测定比表面用热导池鉴定器，不需液氮等致冷剂。

迎头色谱法计算比表面和吸附等温线是利用吸附-脱附流出曲线进行的，其前提是认为吸附与脱附过程中在一定相对压力下的吸附平衡是瞬间可以达到的。

吸附和脱附的流出曲线如图15-1所示。

氮气和吸附质苯蒸气的混合气通过吸附管，开始时苯被全部吸附，流经热导池两臂的是流速相等的纯氮气，故流出曲线为一

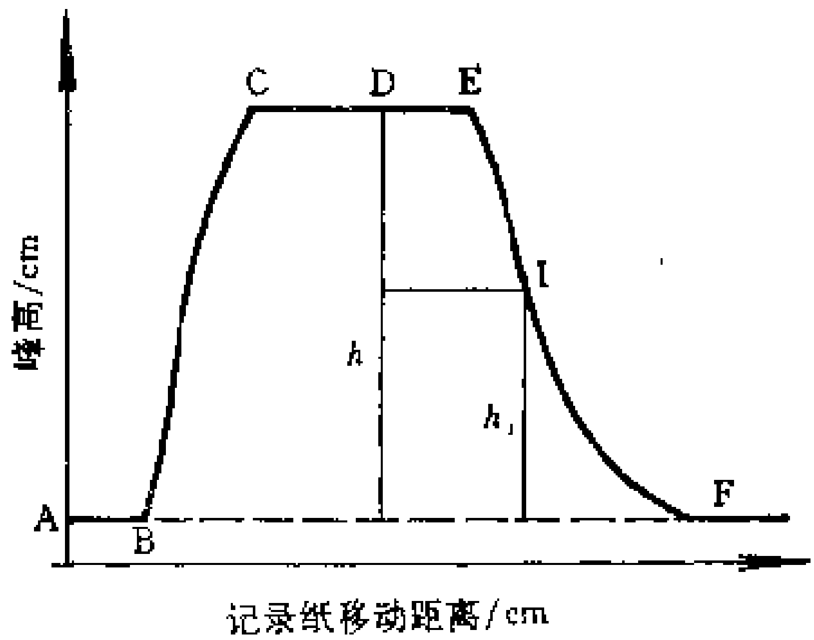


图15-1　迎头色谱法吸附-脱附流出曲线

直线(图 15-1中AB线段)．然后在热导池一臂的流出气流中逐渐含有未被吸附的苯蒸气，而热导池的另一臂仍为原流速的纯氮气，故出现 BC 段。对应于某一相对压力 P/P_0 时达到 吸 附平衡，出现 CD 段。

吸附平衡后，旋转四通活塞，从D点开 始 脱 附，脱 附线为 DEF 段。

在迎头色谱法中认为吸附平衡可瞬间达到。因此，一定的峰高 h 与平衡浓度 c 相对应，即

$$c = kh$$

k 为仪器常 数。

设大气压为 P_A，实验温度下苯的饱和蒸气压 为 P_0，苯被流速为 v_1 的氮气带出，且为流速为 v_2 的氮气所冲稀，则 苯饱和蒸气的体积

$$V_{苯} = \frac{P_0}{P_A - P_0} v_1$$

所以，气流中苯的浓度

$$c_{苯} = \frac{V_{苯}}{22.4(v_1 + v_2)} = \frac{P_0 v_1}{22.4(v_1 + v_2)(P_A - P_0)}$$

$$k = \frac{c_{苯}}{h} = \frac{P_0 v_1}{22.4(v_1+v_2)(P_A-P_0)h}$$

若在任一点 i 苯的实际压力为 P_i，则

$$\frac{P_i}{P_0} = \frac{v_1}{v_1+v_2(P_A-P_0)}\frac{h_i}{h} \tag{1}$$

在 I 点的总吸附量显然等于$\int_0^\infty c_i \mathrm{d}v$。每克吸附剂的吸附量 a_i 即为$\int_0^\infty c_i \mathrm{d}v/w$，$w$ 为吸附剂质量。设总载气流速为 v_1+v_2，时间 t 时记录纸移动 x 距离，记录纸移动速度为 u，则流出的载气的总体积 V 为

$$V = (v_1+v_2)t = (v_1+v_2)\frac{x}{u}$$

所以

$$\mathrm{d}V = \frac{v_1+v_2}{u}\mathrm{d}x$$

故而

$$a_i = \frac{\int_0^\infty c_i \mathrm{d}v}{w} = \frac{\int_0^\infty kh_i \frac{v_1+v_2}{u}\mathrm{d}x}{w}$$

$$= \frac{k(v_1+v_2)}{w \cdot u}\int_0^\infty h_i \mathrm{d}x$$

$\int_0^\infty h_i \mathrm{d}x$ 即为脱附曲线下的面积 A_i，所以

$$a_i = \frac{P_0 v_1 A_i}{22.4(P_A-P_0)hwu} \tag{2}$$

求出 a_i 及 P_i/P_0 值后，即可根据 BET 二常数公式处理（参见实验13）

$$\frac{P}{a(P_0-P)}=\frac{1}{a_mC}+\frac{C-1}{a_mC}\frac{P}{P_0} \quad (3)$$

即以 $P/a(P_0-P)$ 对 P/P_0 作图，由在相对压力 P/P_0 为 0.05—0.35 范围内所成直线的截距和斜率计算出单层饱和吸附量 a_m。

比表面 S 与 a_m 的关系

$$S=\frac{a_m N_A \sigma}{22400w} \quad (4)$$

式中：N_A 为 Avogadro 常数，σ 为每个吸附质分子的截面积（苯分子的 σ 为 $0.4nm^2$），w 是吸附剂质量（g），22400 是每摩尔气体在标准状态下的体积。

【仪器药品】

自装迎头色谱法测比表面装置，超级恒温槽。

炭黑，苯，氮气。

【实验步骤】

1．迎头色谱法测定比表面的流程如图 15-2 所示。载气（氮气）以 v_1 的速度通过苯饱和器 6，氮与苯蒸气的混合气再与 v_2 速度的载气相混合，经四通活塞 8 进入装有一定量吸附剂的吸附管 9，然后进入热导池10的一臂。热导池的另一臂通过流速为 v_3 的氮气，使 $v_3=v_1+v_2$。欲进行脱附时，转动四通活塞 8，使虚线位置转到图中实线位置，此时流速为 v_3 的氮气先通过热导池的一臂，再经四通活塞 8 进入吸附管 9 并由热导池的另一臂流出，带有苯蒸气的混合气则经四通活塞放空。

2．将准确称量的经预处理的吸附剂置于吸附管中。若待测物比表面大，称样量减少，管内空隙部分用 20—40 目石英砂填充，石英砂的比表面忽略不计。

3．向恒温夹套中通恒温水（25℃），调节热导池电流为

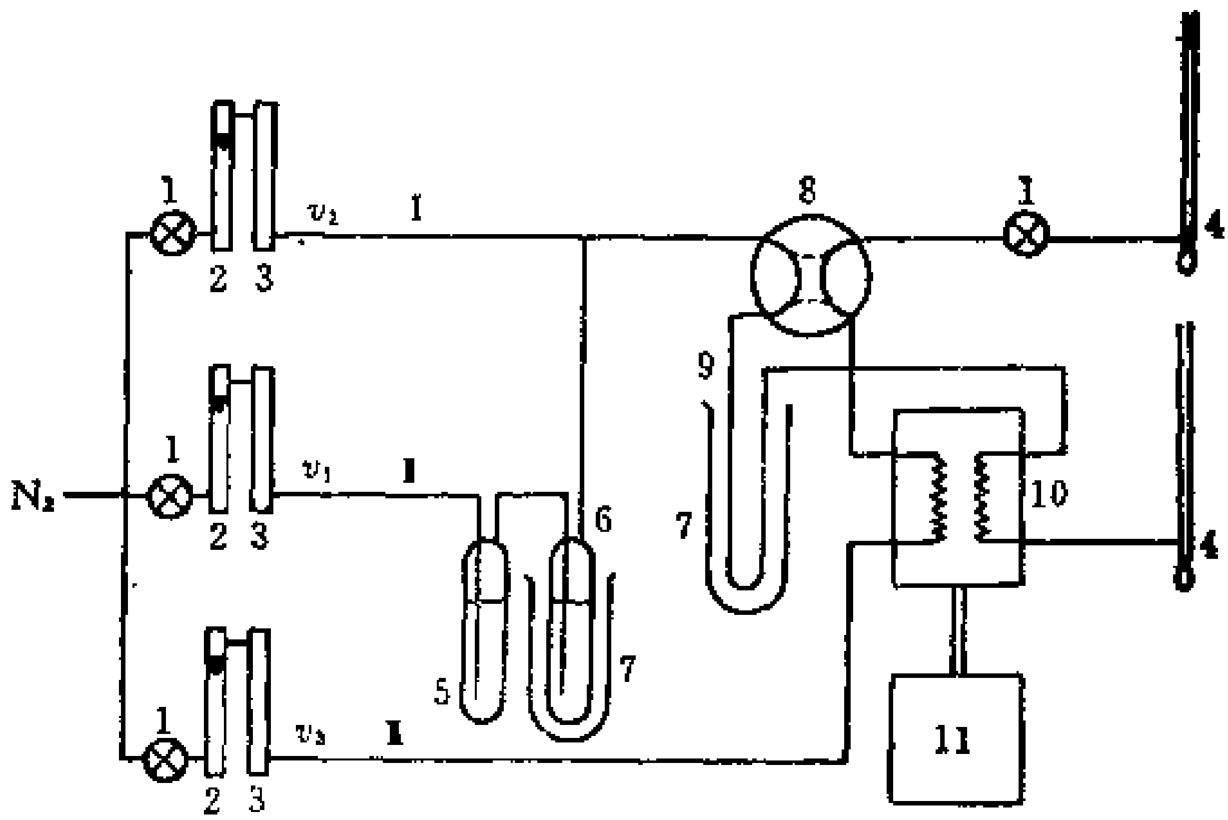


图15-2 迎头色谱法流程示意图

1—针形阀 2—流速计 3—干燥管 4—皂膜流速计 5—苯预饱和器 6—苯饱和器 7—恒温夹套 8—四通活塞 9—吸附管 10—热导池 11—记录器

100—150mA，打开记录器。

4．使气路Ⅲ的氮气以流速 v_3 通过吸附剂管，调节流速使 v_3 约为50—60ml·min⁻¹。转动四通活塞，使气路Ⅲ的氮气不经吸附管，调节尾部之针形阀使流速仍与前之 v_3 相同。

5．调节 v_1 和 v_2，使 $v_1+v_2=v_3$。

6．使气路Ⅱ、Ⅲ混合气通过吸附管，记录吸附曲线。吸附平衡后转动四通活塞，用气路Ⅲ之氮气冲洗吸附剂，脱附开始，记录脱附曲线。

7．按步骤4—6重复2次。

【结果处理】

1．在脱附线上任取一系列点 I_1、I_2……，与这些点相对应有一系列点 h_1、h_2……(见图15-3)。用测量面积的任何方法求出相应的 I_1h_1EF、I_2h_2EF……的面积 A_1、A_2……。

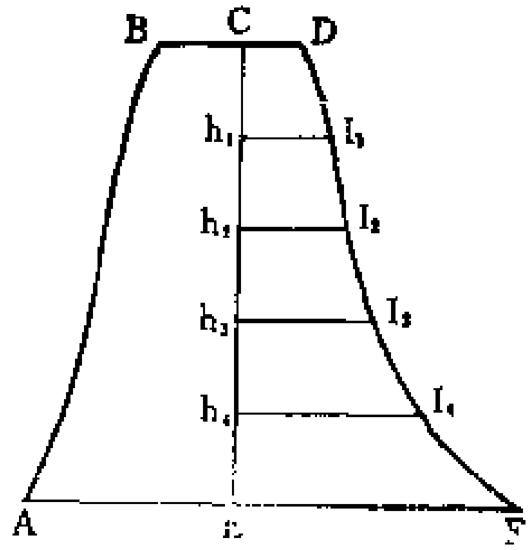


图15-3 吸附-脱附曲线

2. 根据式(1)和式(2)计算与 h_1、h_2……相应的 a_1、a_2……和 P_1/P_0、P_2/P_0……。

3. 作 a 对 P/P_0 图，是为吸附等温线。

4. 作 $P/a(P_0-P)$ 对 P/P_0 图，由直线的斜率和截距计算出 a_m，并从而求出吸附剂比表面。

【注意事项】

1. 吸附剂量视比表面大小而定。当比表面小时，吸附管内不得再填充石英砂。

2. 为使苯蒸气易于饱和，在氮气通过苯预饱和器前可加设预热装置。

【参考资料】

[1] Рогинский, С.З., 卢佩章等, Кинетика и катализ, 1, 287 (1960).

[2] 严继民，张启元，"吸附与凝聚"，科学出版社，(1979)。

[3] 杨锡尧，侯镜德，"物理化学的气相色谱研究法"，北京大学出版社(1989)。

实验16　常压流动法测定固体比表面

【实验目的】

了解常压流动法测定固体比表面的原理和应用条件；掌握BET多分子层吸附理论及在测定比表面中的应用；以苯为吸附质测定氧化铝的比表面。

【基本原理】

常压流动法是一种动态方法，它的基本原理是将稳定的已知分压的吸附质蒸气与惰性气体混合气流在一定温度下通过待测比表面固体层，直接称量吸附平衡前后固体因对蒸气吸附面增加的质量数，求出在该分压下的吸附量。调节吸附质蒸气和惰性气体载气的流速比，以改变蒸气的分压，从而可测出不同吸附质蒸气分压时的吸附量。根据BET二常数公式处理实验结果，计算出固体比表面(参见实验13)。

常用的吸附质有苯、四氯化碳及其它有机物，这些物质在室温下蒸气压大，且不与待测固体表面发生反应。待测固体的取样量与其比表面大小有关，比表面为50—100$m^2 \cdot g^{-1}$时可取样1—2g。

常压流动法设备简单，不需要真空系统。但这种方法要求气体流速控制准确，且达到吸附平衡所需时间长，完成实验费时多。

【仪器药品】

常压流动法测比表面装置，恒温槽，天平。

苯，氧化铝。

【实验步骤】

1. 实验装置

常压流动法测比表面装置如图16-1所示。氮气经稳压器1和活性炭管2、硅胶管3后分为2路：一路经流速计5直接进入混合室9；另一路经流速计5′后进入预饱和器6，再进入挥发室8。预饱和器和挥发室中都装有吸附质苯。由挥发器带出的苯蒸气在

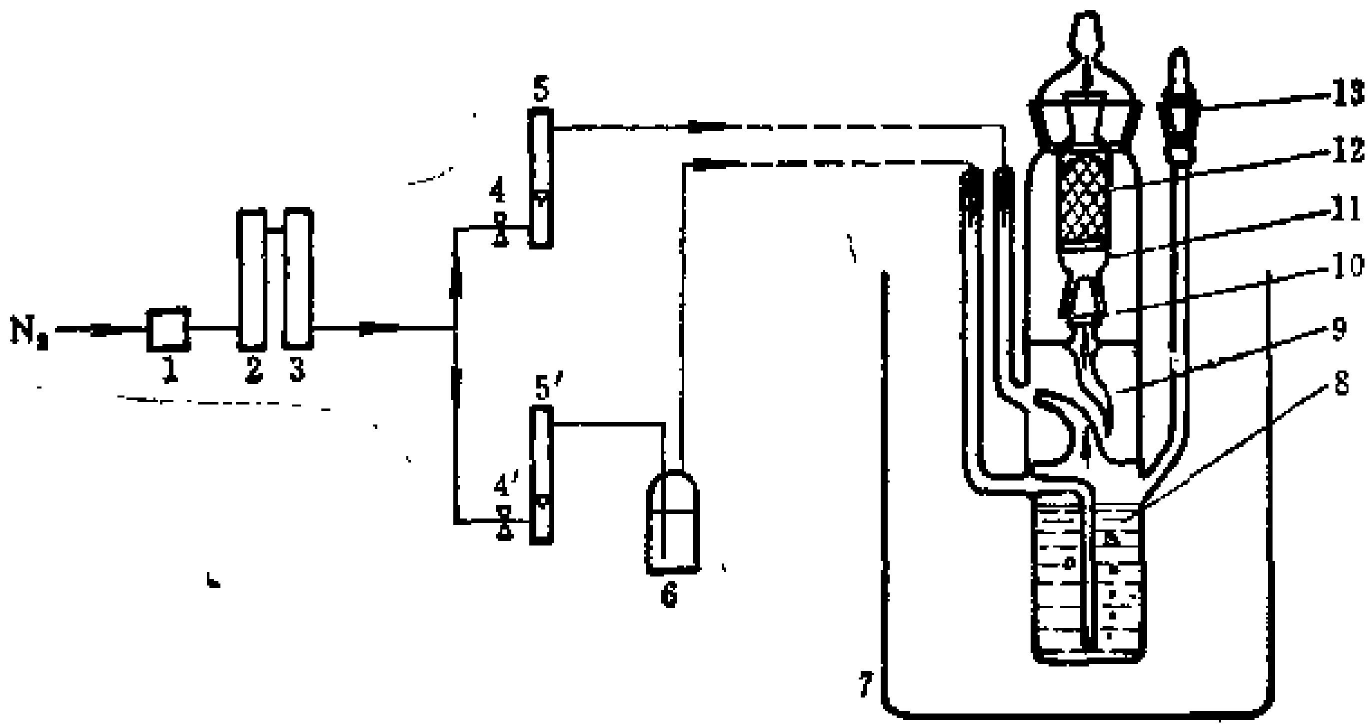


图16-1 常压流动法测定比表面装置示意图

1—稳压器 2—活性炭管 3—硅胶管 4,4′—针形阀 5,5′—流速计 6—预饱和器 7—恒温槽 8—挥发室 9—混合室 10—吸附室 11—吸附管 12—吸附剂 13—加苯支管

混合室9中与由流速计5方向来的另一路氮气混合后进入吸附室10。吸附室中有吸附管11。吸附管的隔板上放置经过预处理的一定质量的吸附剂12。经过相当长时间后可达到动态吸附平衡。通过调节针形阀4和4′使流经流速计5和5′的流速各达一定数值以控制苯蒸气的相对压力。流速计5的量程一般为0—60ml·min^{-1}，5′的为0—10ml·min^{-1}。

2. 准备工作

① 用气体皂膜流量计校正2支流速计。

② 向预饱和器和挥发室中加入一定量纯净的苯。

③ 预处理吸附剂样品（本实验可选用氧化铝、硅胶或活性炭，在120—200℃处理4h）。

④ 调节恒温槽的温度至所要求温度值（如25℃）。

⑤ 根据流速计的量程计算当苯的相对压力为0.05、0.10、0.15、0.20和0.25时流经2流速计的气体流速。

记录实验时之大气压力值。

3. 吸附量的测定

① 调节针形阀4和4′，使流经流速计5和5′的气体流速v_1和v_2与2中⑤计算出的P/P_0为0.05所要求的数值相等。

② 在已准确称重的吸附管中装入0.2—1.0g吸附剂样品（装入量视比表面大小而定），再准确称重，算出样品量。将吸附管装入吸附室中。

③ 通气1h后称吸附管重，以后每隔15min称量一次，直至恒重为止。求出该P/P_0时之吸附量。

④ 调节v_1和v_2，使P/P_0依次为0.10、0.15、0.20和0.25。按上步骤测定各相对压力下的吸附量。

【结果处理】

1. 苯蒸气相对压力的计算

设实验时大气压力为P_A，实验温度下苯的饱和蒸气压为P_0。经过流速计5′的氮气（流速为v_2）通过预饱和器和挥发室后为苯蒸气所饱和，气流速度由v_2增至$v_2+\Delta v$。增值Δv与$v_2+\Delta v$之比等于混合气流中苯的摩尔分数，即

$$\frac{\Delta v}{v_2-\Delta v}=\frac{P_0}{P_A} \tag{1}$$

此混合气流进入混合室后又为经流速计5来的流速为v_1的氮气

所冲稀，此时混合室总气流之流速等于$v_1+v_2+\Delta v$。苯在总气流中之分压P比原来的P_0低

$$\frac{P}{P_A}=\frac{\Delta v}{v_1+v_2+\Delta v} \tag{2}$$

将式(2)代入式(1)，可得

$$\frac{P}{P_0}=\frac{v_2+\Delta v}{v_1+v_2+\Delta v} \tag{3}$$

将式(1)代入式(3)，可得

$$\frac{P}{P_0}=\frac{v_2}{v_2+v_1\left(1-\dfrac{P_0}{P_A}\right)}$$

苯的P_0值可由物理化学手册中查出或用下式计算

$$\log P_0=\frac{-0.05223\alpha}{T}+\beta$$

在0—42℃间$\alpha=34172$，$\beta=7.9622$．所得P_0的单位为mm Hg (1Torr = 1mmHg = 133.3Pa)。

2．根据BET二常数公式由实验测得的各P/P_0下之吸附量V值，作$P/V(P_0-P)$对P/P_0图，由所得直线的截距和斜率求出V_m值，从而可计算出样品的比表面(参见实验13)。苯的分子截面积为0.4nm²。

【参考资料】

[1] Рубинштейн, А.М., Клячко-Гурвич, А.Л., Кинетика и катализ, 3, 599 (1962).

[2] 廖振江，化学通报，6，44 (1960)。

实验17　蒸气吸附重量法测定吸附剂的孔径分布

【实验目的】

了解气体吸附等温线的基本类型及孔性固体的吸附滞后现象；掌握气体吸附法测定孔性固体孔径分布的基本原理，用重量法测定硅胶的孔径分布。

【基本原理】

常用的吸附剂及多相催化剂大多是多孔性固体，它们有大量的大小均一的孔(如泡沸石)或不均一的孔(如硅胶、氧化铝、活性炭等)。大量孔的存在使这些固体有大的比表面，孔又是气体分子在表面上发生吸附作用的通道。孔径的大小和分布常对吸附剂的吸附性质有重要影响。孔径的大小大致可分为3类：大孔（一般＞50nm；＞500Å）、过渡孔（2—50nm；20—500Å）和微孔（＜2nm；＜20Å）。常用吸附剂的孔多为过渡孔，它的孔径的大小及分布可用气体吸附法测定。

气体在固体上的吸附等温线有五种基本类型(图17-1)。吸附等温线的形状反映吸附质与吸附剂表面的相互作用及孔结构的信息。若气体分子易被固体吸附时，则等温线相对压力较低部分呈上凸形(如Ⅰ、Ⅱ、Ⅳ型)，反之为凹形(如Ⅲ、Ⅴ型)。微孔吸附剂多为Ⅰ型等温线。在中等相对压力部分，等温线的水平部分(Ⅰ型)或斜率不大的直线段(如Ⅱ、Ⅳ型)反映了单分子饱和吸附层的形成和多层吸附的开始进行。在第Ⅱ—Ⅴ类等温线中在一定相对压力下都有吸附量急剧升高的部分，这表明发生了多分子层

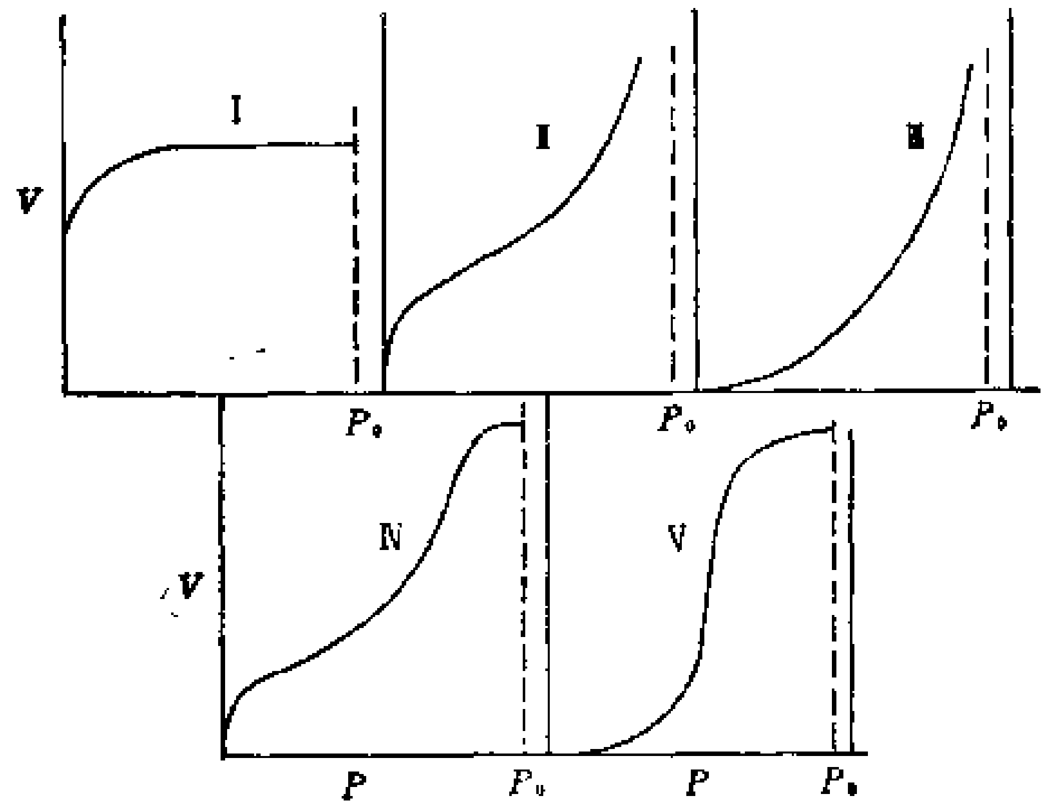


图17-1 气体的物理吸附等温线的基本类型

吸附或在孔内发生了毛细凝结。当相对压力很大时(如近于1),Ⅱ、Ⅲ类等温线吸附量有无限增长的趋势,这常表明吸附剂的孔在极大范围内分布;Ⅳ、Ⅴ型等温线的吸附量趋于定值,常表明吸附剂具有在不大范围内分布的中等大小的孔。

某些孔性固体的吸附等温线在一定相对压力范围内吸附支线与脱附支线分离,形成滞后环。这种现象称为吸附的滞后现象。产生吸附滞后现象的原因是被吸附气体在大于某相对压力值时在固体孔隙内发生毛细凝结。

根据Kelvin公式,在毛细孔中由于发生毛细凝结而形成的弯月面上的蒸气压力P由该气体在实验温度T的饱和蒸气压P_0、毛细管半径r、凝聚态吸附质的表面张力γ及摩尔体积$\bar{V}$、凝聚态吸附质与固体毛细孔壁的接触角θ所决定

$$\ln\frac{P}{P_0}=-\frac{2\gamma\bar{V}\cos\theta}{RTr} \qquad (1)$$

由此式可得

$$r = -\frac{2\gamma\bar{V}\cos\theta}{RT\ln(P/P_0)} \tag{2}$$

依式(2)可计算出不同相对压力时之孔半径 r 值。假设 $\theta=0°$ 可使计算简化，对于许多气体和蒸气在大多数吸附剂上吸附这一假设是合理的或近似合理的。若吸附量 V 用每克吸附剂吸附气体或蒸气的体积表示，则 V 就是所有发生毛细凝结的孔的体积，即是所有半径小于 r 并包括 r 在内的孔的体积。作 V-r 图（见图17-2），为孔分布积分分布曲线。在此曲线上选取若干点作曲线的切线，求出各切线之斜率可得 dV/dr，从而得到 dV/dr 与 r 的关系数据。作 dV/dr-r 图（见图 17-3），即孔分布的微分分布图。

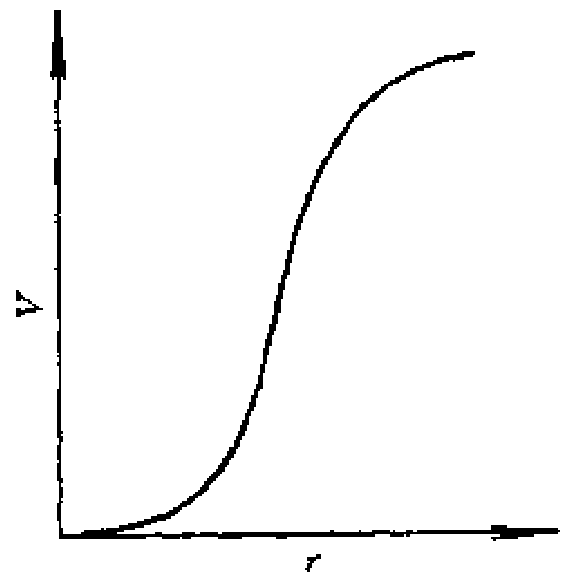


图17-2　孔分布积分分布图

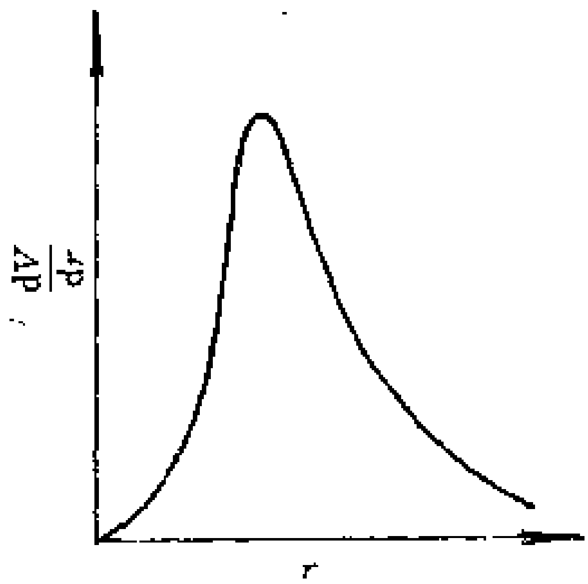


图17-3　孔分布微分分布图

考虑到脱附时更能满足热力学平衡及 $\theta=0°$ 的条件，实际计算时都采用脱附结果。

在实际计算孔径分布时还要考虑多种校正因素，其中最简单的是对吸附层厚度的校正。在发生毛细凝结时，毛细孔壁上已有一吸附层。因此，真实的孔半径 $r_{真}$ 与由 Kelvin 公式计算出的 r_K 间有以下关系

$$r_{真} = r_K + t \tag{3}$$

t 是吸附层的厚度，它随压力变化而变化

$$t = \frac{V}{V_m} t_m \qquad (4)$$

t_m 是单分子吸附层的厚度，V_m 和 V 分别是单层饱和吸附量和某一平衡压力下的吸附量。t_m 通常用下式计算

$$t_m = 0.916\left(\frac{M}{\rho N_A}\right)^{1/3} \qquad (5)$$

式中：M 是吸附质的分子量，ρ 是凝聚态吸附质的密度，N_A 是 Avogadro 常数。由此式可算出水、氮和苯的 t_m 分别为 2.84，3.54 和 4.85。

【仪器药品】

蒸气吸附重量法装置，恒温槽，测高仪，管式电炉。

杜瓦瓶。

液氮(或干冰)，纯苯，硅胶。

【实验步骤】

1. 一种重量法测定装置如图17-4所示。

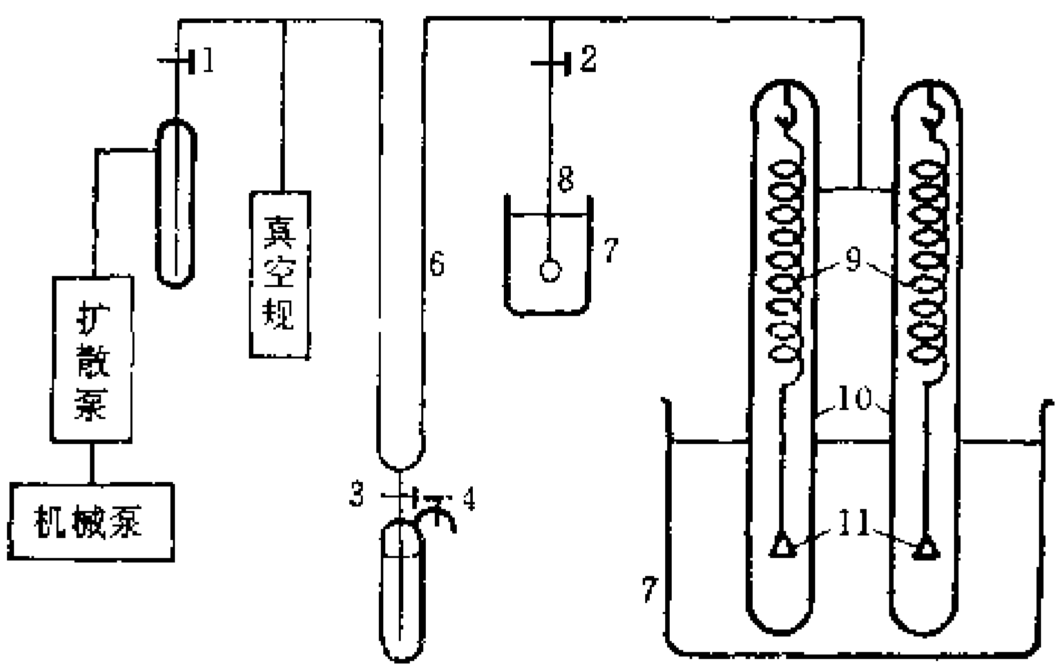


图17-4 重量法气体吸附研究装置示意图

1,2,3—活塞 4—Y形三通活塞 5—冷阱 6—压力计 7—恒温槽 8—样品管 9—石英弹簧 10—吸附管 11—吸附剂样品皿

① 石英弹簧的校正。在石英弹簧的下端小勾上挂一已知质量的小皿，用一粗玻璃管将石英弹簧套住，以防空气流动引起弹簧的振动。逐次向小皿中加入砝码（0—1.5g，每次质量间隔100或200mg），用测高仪测量弹簧的伸长量（测高仪的使用见本实验后附录）。作伸长量对所加砝码质量图，取其直线部分作为石英弹簧的校正曲线应用。伸长量与砝码质量间呈无规则变化或无直线区的石英弹簧不能使用。

② 在玻璃制小皿（可吹制成半球泡形，质量要尽可能轻）中装入约0.1—0.3g经预处理的硅胶。在吸附质样品管中装入纯净的苯（或水、四氯化碳等）。

③ 将装好硅胶的小皿挂在石英弹簧下端的勾上，再将石英弹簧小心地吊挂在吸附管顶端的勾上。

④ 抽真空与脱气。将装置体系连接完毕后，使装有苯的吸附质样品管浸入装有液氮的杜瓦瓶中。用对开式加热电炉在玻璃吸附管外加热硅胶，用机械真空泵抽真空至1.333—0.1333Pa（10^{-2}—10^{-3}Torr）。1h后在冷阱处套上装有液氮（或干冰）的杜瓦瓶。开动扩散泵，使体系真空度达1.333×10^{-2}—1.333×10^{-3}Pa（10^{-4}—10^{-5}Torr）。然后关闭活塞1，检查体系是否漏气。

待真空度不变（体系不漏）后，缓慢转动Y形三通活塞接通大气，再缓慢转动活塞3使汞面升至压力计中部。关闭活塞2。

2. 吸附等温线的测定

① 调节吸附管外恒温槽的温度至要求值（如20℃）。调节吸附质样品管外恒温槽的温度使其近于吸附质苯的熔点。

② 用测高仪测定石英弹簧的伸长量，求出脱气后硅胶的真实质量。

③ 打开活塞2，吸附开始进行。至一定时间后（如1h或更长时间）弹簧不再伸长时即为达到吸附平衡，测定弹簧的伸长量，据此计算吸附量，同时测定压力值P。

④ 调节吸附质样品管外恒温槽温度，使其升高1—2℃。

按步骤2中③所述测定吸附平衡时之石英弹簧伸长量及相应的平衡压力值。计算出吸附量。

⑤ 依实验步骤2中③、2中④所述，使吸附质样品管外恒温槽改变7—10个温度值(温度最高不应超过吸附温度)，测定相应的吸附量和平衡压力值。

⑥ 查出吸附温度时吸附质苯的饱和蒸气压 P_0，当 P/P_0 值近于0.95时停止吸附实验，此时改变 P/P_0 吸附量几乎不再增加。

⑦ 降低吸附质恒温槽温度1—2℃，脱附开始进行，待平衡后测定此时之吸附量和压力值。

⑧ 不断降低吸附质恒温槽温度，并测定脱附平衡时之吸附量和平衡压力值。当脱附时之压力值与吸附时压力值相同，且吸附量也相同时停止实验。

【注意事项】

1. 每个吸附质分子的截面积 σ 可用下式计算

$$\sigma = 1.091\left(\frac{M}{N_A \rho}\right)^{2/3}$$

式中：M 为吸附质的分子量，N_A 为 Avogadro 常数，ρ 为液态吸附质在实验温度时的密度。

2. 吸附剂硅胶在脱气时抽气速度要极缓慢，以防粉末状固体从小皿中爆喷。开始吸附时开启活塞2要极缓慢，避免吸附质蒸气突然大量进入吸附管冲击石英弹簧而引起大幅度振动。吸附达到平衡一般是指2—3次测量(每2次间隔>0.5—1h)的石英弹簧伸长量不再改变。

3. 吸附恒温槽要求控制准确。吸附质样品管外的小恒温槽温度可不十分严格，进气半小时(或更长)后可将活塞2关闭，以免因小恒温槽温度波动使吸附难以达到平衡。

4. 石英弹簧质脆易碎，且有一定的伸长限度，使用时要格外小心。

【结果处理】

1. 根据石英弹簧之伸长量及所用硅胶的质量计算每克硅胶之吸附量 $a(g \cdot g^{-1})$。根据吸附温度下吸附质之饱和蒸气压 P_0 及不同平衡压力 P 计算出与各吸附量值相对应之 P/P_0。

2. 引用吸附温度时液态吸附质的密度数据，将吸附量 a 换算成吸附量 $V(ml \cdot g^{-1})$。作 V-P/P_0 图，是为吸附等温线。

3. 将吸附滞后环脱附支线相应的 P/P_0 区间等分为 10—15 份，依式(2)计算与这些相对压力值相应的 r_K 值。并依式(4)计算相应的 t 值，从而求出 $r_真$ 值。

4. 作 V-$r_真$ 图. 在此积分分布曲线上选取 10 个点作切线，由切线的斜率可得 $dV/dr_真$。

5. 作 $dV/dr_真$-$r_真$ 图. 由图判断出所用硅胶的最可几孔半径。

【参考资料】

[1] McBain, J.M., Britton, G.T., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 2198 (1930).

[2] Gregg, S.J., Sing, K.S.W., "Adsorption Surface Area and Porosity", 2nd edn., Academic Press, New York (1982).

[3] 赵振国，顾惕人，催化学报，5，295 (1984).

[4] 戴闽光，高月英，赵振国，顾惕人，高等学校化学学报，2，495 (1981).

实验17-附录　测高仪的使用

测高仪适用于在较远距离(1—4m)测量目标物之垂直高度差，例如可测量压力计中液柱高度差。

图17-5是测高仪的外形，它主要由底座、刻度立柱和瞄准测量装置 3 部分构成. 底座上有安平螺钉，可调节使刻度立柱垂直。

测高仪的调整和使用方法如下(对照图17-5)。

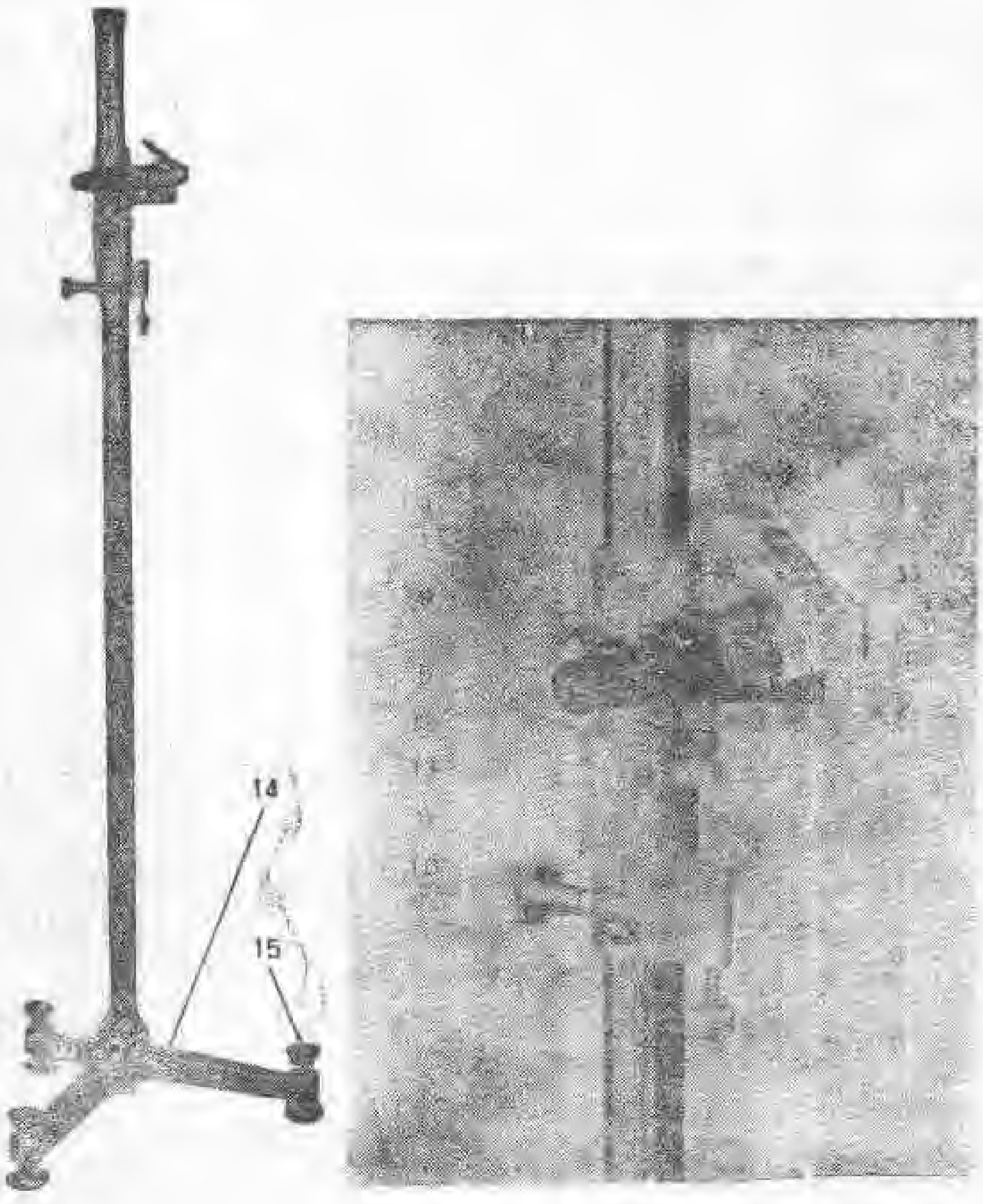


图17-5 测高仪结构图

1—瞄准镜 2—水准器 3—反射镜 4—上轴套 5—游标轴套 6—下轴套 7—游标螺钮 8—微调螺钉 9—升降固定螺旋 10—下轴套固定螺旋 11—立柱 12—刻尺 13—游标 14—底座 15—安平螺钉

1. 立柱垂直度的调整

将仪器安置稳定后，放松上轴套固定螺钉、转动瞄准镜使镜筒与底座上任两个安平螺钉的连线平行，调节此2螺钉，使水准器中气泡居中间位置。将瞄准镜转动180°，观察水准器中气泡位置，若不在中间，分别用安平螺钉和微倾旋钮调节，各使气泡移动距居中偏移量之半，最后使气泡居中。再将瞄准镜旋转180°，重复上述调节方法。如此反复进行上述操作，直至水准器中气泡均在中间位置。将瞄准镜旋转90°，观察气泡位置，若不居中，调节另一安平螺钉，使气泡居中。此时瞄准镜在任何位置时水准器中气泡都应在中间位置。

2. 调焦

测高仪需安置在距目标物1—4m 范围内。调节瞄准镜目镜视度使看到清晰的叉丝图象。将瞄准镜对准目标物，调焦至视场中看到清晰的目标物象。必要时应安装照明设备，以使物象清晰。

3. 测量

松开下轴套固定螺钉，移动上下轴套使在瞄准镜中能看到目标物，随后将下轴套螺钉旋紧。调节下轴套上之微调螺钉使叉丝中之水平线与目标物待测量线重合。记下立柱上标尺读数及游标读数。目标物待测线垂直移动后再依同样方法测量，2次读数之差即为待测线垂直变化值。测量时要注意水准器中气泡是否居中，若有变动用微倾旋钮调整之。

4. 保养

光学器件要防尘及油污，擦拭时需用脱脂棉或镜头纸；金属部件要注意防锈和变形，在移动测高仪时切忌横倒，以免立柱弯曲变形。

实验18　活性炭自水溶液中吸附正丁醇

【实验目的】

了解固体自溶液中吸附的一般概念；测定活性炭自水溶液中吸附正丁醇的等温线。

【基本原理】

当一溶液与不溶性固体接触时固体表面上溶液的成分常与体相溶液内的不同，这就是说在固-液界面发生了吸附作用。由于溶液各组分被固体吸附的程度不同，故吸附前后溶液各组分的浓度将发生变化，根据这种变化可以计算出吸附量。这样求出的吸附量未考虑溶剂吸附对溶液浓度的影响，故称为表观吸附量，对于稀溶液，表观吸附量与真实吸附量相近。

表观吸附量 Γ 可依下式方便地求出

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c)}{m} \tag{1}$$

式中：V 为所用溶液的体积，c_0 为吸附前溶液的浓度，c 为吸附平衡后溶液的浓度，m 为吸附剂质量。

由上式可知，只要能测出吸附平衡前后溶液浓度的变化就可以计算出表观吸附量。因此，所有测定溶液浓度的方法（如，滴定法、比色法、色谱法、光度法、表面张力的测定、折射率的测定等）在固体自溶液中吸附的研究中都有应用的。具体以使用何种方法为宜，视所研究体系的特点而定。

在一定温度下描述吸附量 Γ 与吸附质平衡浓度 c 的关系式称为吸附等温式。固体自稀溶液中吸附常用的等温式有 Freundlich

方程和 Langmuir 方程。

Freundlich 等温式可表述为

$$\Gamma = Kc^{1/n} \tag{2}$$

式中：Γ为吸附量($mol \cdot g^{-1}$、$mol \cdot m^{-2}$或$g \cdot g^{-1}$等)，c 为吸附平衡时吸附质的浓度($mol \cdot l^{-1}$，$g \cdot l^{-1}$ 等)，K 和 n 是与温度、吸附质、溶剂、吸附剂性质有关的常数。上式也可写为

$$\log \Gamma = \frac{1}{n}\log c + \log K \tag{3}$$

显然，若吸附结果服从Freundlich方程，则以$\log\Gamma$ 对$\log c$ 作图应得一直线，由直线的斜率和截距可求出常数 n 和 K。

Langmuir 方程可表述为

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty bc}{1 + bc} \tag{4}$$

式中：Γ和 c 与前式定义相同，Γ_∞为极限吸附量，b 为吸附常数。上式也可变化为直线形式

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty b} + \frac{1}{\Gamma_\infty}c \tag{5}$$

若实验结果服从Langmuir 方程，则以c/Γ对 c 作图可得一直线，该直线斜率之负值即为 Γ_∞。

应当说明的是，自稀溶液中吸附应用Langmuir方程与气体吸附时不同，吸附模型不一定服从该方程推导时的假设。例如，Γ_∞常不表示是吸附质单分子层饱和吸附量，因为自稀溶液中吸附时溶剂的吸附常是不可避免的。因此，Langmuir方程在溶液吸附中的应用在很大程度上带有经验的性质。

本实验测定活性炭自水溶液中吸附正丁醇的等温线，验证Freundlich方程和Langmuir 方程对此体系的适用性。用实验室式干涉仪测定丁醇的浓度。

【仪器药品】

实验室式干涉仪，振荡器，空气恒温箱。

磨口锥形瓶，移液管。

正丁醇，活性炭。

【实验步骤】

1. 本实验用实验室式干涉仪测定吸附前后丁醇浓度的变化，实验前应熟悉干涉仪的使用方法。干涉仪的简介见本实验附录。

2. 用250ml容量瓶配制0.5mol·l^{-1}正丁醇水溶液。将此液用稀释法配制0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.15、0.20、0.30和0.40mol·l^{-1}液各50ml。

3. 在10个洗净和干燥的磨口锥形瓶中各精确称入0.2g粒状活性炭。活性炭需预先用水洗干燥，并在200℃下烘烤4h。向各锥形瓶中分别加入20ml以上各浓度和0.5mol·l^{-1}的正丁醇水溶液。将锥形瓶塞盖好，最好用指套套紧。25℃下恒温振荡4—6h基本达吸附平衡。

4. 工作曲线的测定。将干涉仪样品池组二液池洗净，放入蒸馏水，用玻片盖好。将样品池放入保温槽中。接通干涉仪电源后在目镜中可观察到2组干涉条纹组，下面的条纹组是固定的。调动转鼓使上下二干涉条纹组的相同条纹完全对齐，记下旋转指示器和转鼓上之读数。此值为零点校正值。

在样品池组的1个液池中放入吸附前（步骤2所配制之溶液）的正丁醇溶液，另一液池中仍放蒸馏水。从稀至浓依次测定各丁醇溶液，记下各相应的旋转指示器和转鼓的读数。每次更换溶液都要将液池用蒸馏水洗净，并用待测液至少涮3次。

以各液校正后之读数（原读数减去零点校正值）对相应浓度作图即为工作曲线。

5．依前述相同方法从稀至浓依次测定吸附平衡后之各液。根据所得读数之校正值从工作曲线上相出相应之浓度。测定时要小心地用尖端塞有玻璃纤维的滴管吸取溶液，勿使微小炭粒吸入。

6．测定完毕后小心清洗液池，倒掉保温槽中的水，断开电源。

【结果处理】

1．测定结果和部分数据处理一并记入下表中。

2．画出工作曲线。

3．根据吸附平衡前后溶液浓度变化(c_0-c)、吸附所取溶液体积（V）及吸附剂量（m）依式（1）计算吸附量 Γ。

4．作$\Gamma-c$ 图，是为吸附等温线。

5．作 $\log\Gamma-\log c$ 图，检验Freundlich方程对本实验体系的适用性。

数 据 表

实验温度：____℃　　零点读数：____（格）

吸附时所用溶液体积V：____ml

编　号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
活性炭量m/g										
起始浓度c_0/(mol·l^{-1})										
c_0之干涉仪读数/格										
吸附后干涉仪读数/格										
平衡浓度c/(mol·l^{-1})										
(c_0-c)/(mol·l^{-1})										
吸附量Γ/(mol·g^{-1})										
$\log\Gamma$										
$\log c$										
c/Γ										

6. 作$c/\Gamma-c$图，依式(5)处理，求出Γ_∞和b值。

【参考资料】

[1] Лавров, И. С., «Практикум по коллоидной химии», Высшая школа, Москва, 1983（赵振国译，"胶体化学实验"，高等教育出版社，1992）。

[2] Adamson, A. W.,"表面的物理化学"(下)（顾惕人译），科学出版社，1985。

[3] 赵振国，顾惕人，物理化学学报，5，185，279（1989）；化学学报，49，431(1991)。

实验18-附录 实验室用干涉仪

【原理和构造】

干涉仪是利用光的干涉原理设计的仪器，它可以测定气体或液体折射率的变化，从而得知气体或液体浓度的变化。

仪器的外形如图18-1所示。

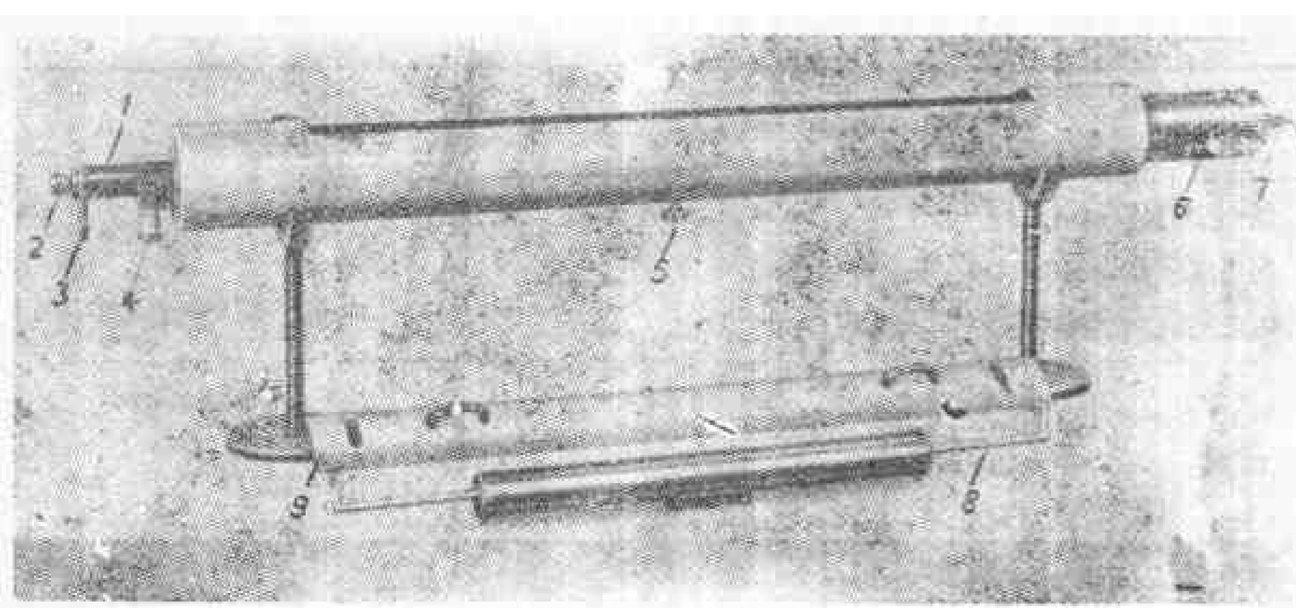


图18-1 干涉仪外形图

1—望远镜 2—目镜 3—读数放大镜 4—测量转鼓 5—十字形手柄螺旋 6—准直管保护罩 7—照明装置 8—气体样品池 9—盖子

图18-2是干涉仪基本原理示意图(a为侧视，b为俯视)。从光源 1 (6V，1.8W小电珠) 发出的光通过狭缝 2 、准直管 3 和物镜后成平行光射出，通过双缝光阑 4 发生光的绕射。一半光束从样品池 5 的下方穿过进入望远镜 9 ，在目镜10中观察到下半部的固

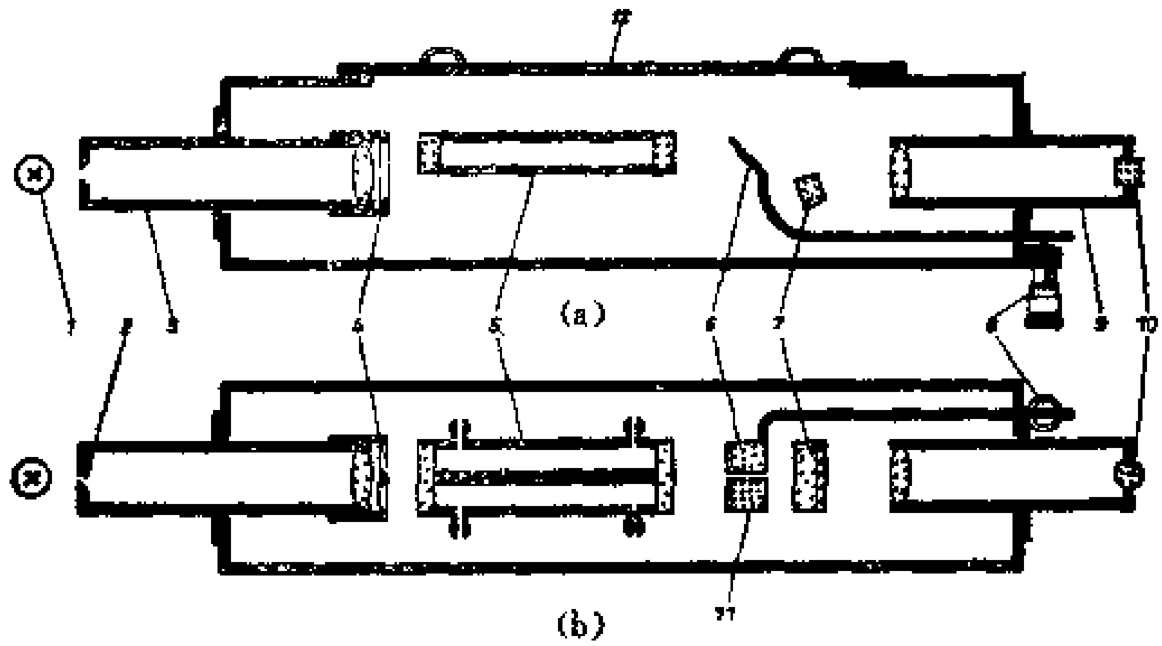


图18-2 干涉仪原理图

1—光源 2—狭缝 3—准直管 4—双缝光阑 5—样品池 6—补偿器 7—辅助板 8—转鼓 9—望远镜 10—目镜 11—固定补偿器 12—盖子

定干涉条纹组。从光阑 4 发出的另一半光束经样品池 5 和补偿器 6 以后也导入望远镜 9 ，在目镜中观察到上半部的可移动条纹组。借助于辅助饭 7 使两个条纹组在目镜中相会于 1 条很细的水平分离线上。

若两个样品池中介质的折射率相差足够大，则通过样品池的平行光束将发生位相移动。视折射率差别的大小目镜中上半部的条纹组可完全消失(图 18-3,a)或发生较小的移动(图 18-3，b)。

调节补偿器 6 的倾斜位置可增长或缩短光程，从而达到调节上半部条纹组位置的目的，最后可在目镜中观察到上下条纹组相应条纹完全对齐的图象(图18-3，c)。补偿器的调节通过转动转鼓 8 控制连接补偿器的杠杆实行。转鼓转动的多少反映了样品与基准物间折射率差别的大小。

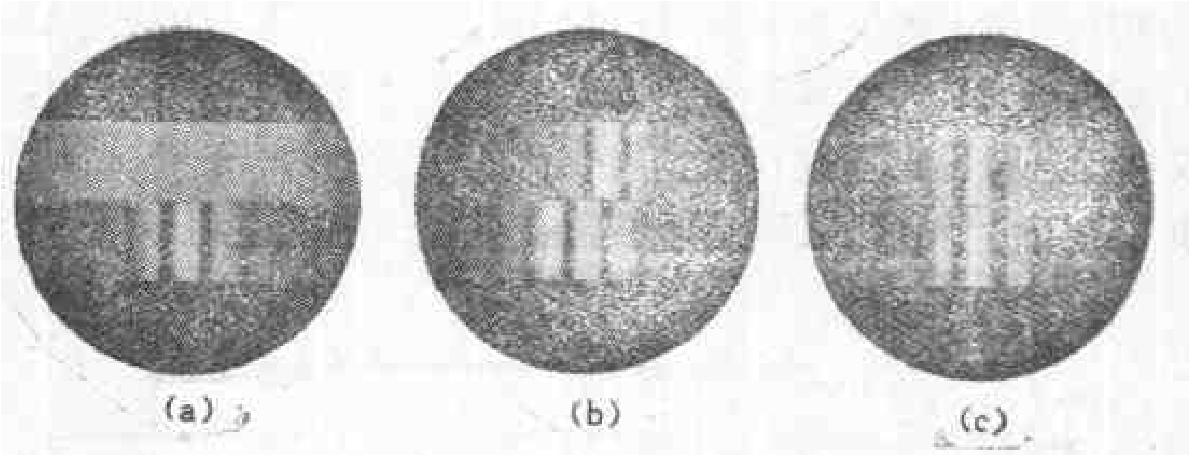


图18-3 干涉条纹组图象示意图

当上下条纹组对齐后转鼓转动的多少从旋转指示器之刻度数和转鼓上之分度数读出。读数时首先要确定转鼓上缘位于固定的旋转指示器哪两条刻线之间（旋转指示器满量程为0—30），然后读下与旋转指示器垂直线相交的转鼓之分度数（转鼓分度为0—100）。转鼓旋转1圈（100分度)转鼓上缘沿旋转指示器上升或下降1刻度格。

样品池是将光学玻璃液槽固定在不锈钢框架上构成，因此不得用腐蚀性物质接触样品池，更不要用硬物直接触及玻璃液槽的透光面。

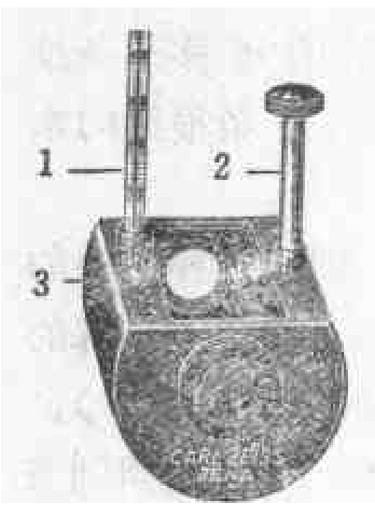


图18-4 样品池保温槽
1—温度计
2—搅拌手柄
3—槽体

【使用方法】

1．为保证样品温度均匀、恒定，应先在干涉仪管体中装上已经校准的保温槽。保温槽如图18-4所示。保温槽放入管体中后用管体下十字形手柄螺旋固定，保温槽上的红点应指向目镜方向。保温槽中应注入不含灰尘的水直至圆窗上缘。

2．接通光源电源。

3．液体样品池组中一个放入参考液体（一般为纯溶剂），一个放入待测液，用玻璃盖片盖上并用压簧片压紧。样品池

的厚度根据待测液与参考液折射率之差别大小选定。常用的液体样品池的厚度有10mm、20mm、40mm几种。加入液体的量只要能超过样品池透光部分上缘即可。

4. 将样品池放入保温槽中，在保温槽两侧装好温度计和搅拌手柄。用搅拌手柄轻轻搅动保温槽中的水以加速样品池中液体和保温槽中水的温度平衡，这一操作同时也能消除附着在样品池外壁上之气泡。从目镜中观察，待上部干涉条纹清晰不歪扭时方可进行测量。

5. 更换待测液时可用滴管吸出样品池中之原有待测液，用另1支滴管取纯溶剂沿样品池壁冲洗几次，再用新的待测液冲洗几次。切忌使滴管头接触样品池透光面，以免留下划痕。

6. 当测定非水溶液时，保温槽中应注入折射率与溶液相近的液体。

7. 全部测量完毕后应将样品池洗净，用滤纸卷吸干，放到专用的样品池盒中备用。

实验19　活性炭自水溶液中吸附脂肪酸——Traube规则的验证

【实验目的】

了解影响固体自溶液中吸附的主要因素；测定活性炭自水溶液中吸附乙酸、丙酸和丁酸的吸附等温线，以验证溶液吸附的Traube规则。

【基本原理】

固体自溶液中的吸附虽有重要的实际意义，但由于体系的复杂其理论还不成熟。描述溶液吸附等温线的方程有Langmuir方程、Freundlich 方程等。这些等温式在很大程度上是经验性的。Freundlich 方程可表述为

$$\Gamma = Kc^{1/n}$$

式中：Γ 是吸附量（$mol\cdot g^{-1}$ 或 $mol\cdot m^{-2}$ 等），c 为吸附平衡时溶液的浓度（$mol\cdot l^{-1}$），K 和 n 是常数。显然，上式可变为直线形式

$$\log\Gamma = \frac{1}{n}\log c + \log K$$

根据此式，从 $\log\Gamma$ 对 $\log c$ 作图所得直线的截距和斜率可求出常数 K 和 n。

影响固体自溶液中吸附的因素很多，这些因素都涉及吸附剂、溶剂和溶质三者之间的关系。一般来说，极性吸附剂易自非极性溶剂中优先吸附极性吸附质；非极性吸附剂易自极性溶剂中优先吸附非极性吸附质。这是溶液吸附规律的一种定性描述，

Traube半定量地将这一定性规律予以推广。根据此规则，炭吸附剂自水溶液中吸附有机物同系物时，吸附量随有机物碳链增长而增加。与此相应必然有以下的结果：炭自非极性溶剂中吸附有机物同系物时吸附量随碳链增长而减少。Traube 规则是个相对规则．当应用极性吸附剂时则可得与炭吸附剂相反的结果。

本实验测定活性炭自水溶液中吸附乙酸、丙酸和丁酸，以验证 Traube 规则。

【仪器药品】

恒温振荡器。

磨口锥形瓶，滴定管，锥形瓶，容量瓶，移液管。

乙酸，丙酸，丁酸，氢氧化钠，酚酞。

【实验步骤】

1．溶液配制

脂肪酸水溶液：在 6 个100ml 容量瓶中分配制0.5、1.0、1.5、2.0、2.5和3.0％的乙酸、丙酸和丁酸的水溶液。

氢氧化钠水溶液：配制0.10mol·l^{-1} 的氢氧化钠水溶液备用。

2．取粒状（～20目）活性炭在 120℃ 烘烤 4h，置于保干器中备用。

3．在 6 个干燥的 100ml 磨口锥形瓶中准确称入 0.5g 活性炭，用移液管分别加入已配制好的不同浓度的乙酸水溶液 50ml，盖好瓶塞．依同样方法和数量在另12个磨口锥形瓶中分别加入活性炭和丙酸、丁酸水溶液．将各瓶口用指套套紧，在恒温振荡器中恒温（25±0.2℃）震荡6—8h，可认为基本达到吸附平衡．

4．吸附达平衡后，用移液管吸取一定体积的上部清液用已知浓度的氢氧化钠溶液滴定．可选用酚酞为指示剂．取液的多少因酸的浓度不同可在5—30ml 间变化．取液时要防止活性炭颗粒吸入移液管内。

【结果处理】

1. 吸附量的计算。根据溶液初始浓度 c_0，吸附平衡时溶液浓度 c，吸附时与质量为 m 的吸附剂成平衡的溶液体积 V，依下式计算吸附量

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{m}$$

计算时要注意各物理量单位的一致。

2. 依 Freundlich 方程处理实验数据，求出各酸吸附时之常数值 K 及 n，比较它们的大小。

3. 以吸附量 Γ 对平衡浓度 c 作图，得吸附等温线，比较乙酸、丙酸和丁酸的吸附等温线，验证 Traube 规则。

【参考资料】

[1] Bartell, F.E., Fu, Y., *J.Phys.Chem.*, 33, 676 (1929).
[2] 周祖康等，"胶体化学基础"，北京大学出版社(1987).

实验20　活性炭自水溶液中吸附芳香化合物——D-R方程的验证

【实验目的】

学习微孔填充理论在溶液吸附中的应用，用活性炭自水溶液中吸附苯胺、苯甲酸和硝基苯的实验结果验证 Dubinin-Radushkevich 方程。

【基本原理】

吸附势能理论认为，吸附剂表面附近的一定空间内存在有吸附力场，在此吸附空间内的每一点都有相应的吸附势，吸附势是该点与吸附剂表面距离的函数，吸附质分子进入吸附力场就将被吸附。

Polanyi 将吸附势定义为 1mol 气体从无限远处（即吸附力不起作用处）吸到距吸附剂表面 x 处一点所作的功。若气体为理想气，则 x 处之吸附势ε_x为

$$\varepsilon_x = \int_P^{P_0} V\,\mathrm{d}P = \int_P^{P_0} \frac{RT}{P}\mathrm{d}P = RT\ln\frac{P_0}{P}$$

P 为气相中之压力，P_0 是吸附态（设为液态）的饱和蒸气压，V 为吸附气体的摩尔体积。

吸附剂表面与所有距表面 x 点所构成的面（等势面）间的吸附空间，实际即是吸附体积或吸附量。若吸附量 a 以 $\mathrm{mol \cdot g^{-1}}$ 表示，吸附体积W与 a 的关系为

$$W_x = a \cdot \bar{V}$$

式中：V 为液态时吸附质摩尔体积。

吸附势 ε 与吸附体积W间的关系曲线称为特性曲线。实验证明，特性曲线与温度无关。Dubinin 研究了在主要含微孔的一种活性炭上的吸附，得出其特性曲线可用下式描述

$$W = W_0 e^{-k\varepsilon^2}$$

对于气体吸附，则又可写为

$$W = W_0 e^{-B\left(\log\frac{P_0}{P}\right)^2}$$

或

$$a = \frac{W_0}{V} e^{-B\left(\log\frac{P_0}{P}\right)^2} \tag{1}$$

以对数形式表示，则有

$$\log a = \log\frac{W_0}{V} - B\left(\log\frac{P_0}{P}\right)^2 \tag{2}$$

式中：W_0 为极限吸附体积，K 和 B 为常数，P_0 为吸附态（液态）时吸附质的饱和蒸气压。以上二式称为 Dubinin-Radushkevich方程（简写 D-R 方程）。显然此式是 Polanyi 吸附势能理论的推广，适用于一类微孔炭的吸附。

将 D-R 方程用于固体自溶液中的吸附，则有

$$\log a = \log\frac{W_0}{V} - B\left(\log\frac{c_s}{c}\right)^2 \tag{3}$$

式中：c_s 为溶质的溶解度；c 为吸附平衡时溶质的浓度；W_0/V是极限吸附量；对于微孔活性炭，W_0 实际上就是微孔能填充的最大体积，亦即孔的体积。

显然，对于有限溶解的物质才能较好地应用(3)式，并且当溶解度越小时求出的孔体积才与由蒸气凝结法得出的结果接近，因为在溶液吸附中溶剂的吸附是不可避免的。

本实验测定活性炭自水中吸附苯胺、苯甲酸和硝基苯，以验证D-R方程在溶液吸附中的应用。苯胺、苯甲酸和硝基苯25℃时在水中的溶解度为：3.4、0.34和0.19g/100ml 水。用751型分光光度计测定溶液浓度。

【仪器药品】

751型分光光度计，振荡器。
磨口锥形瓶，容量瓶，移液管。
苯胺，苯甲酸，硝基苯，活性炭。

【实验步骤】

1. 溶液配制。在30个50ml的容量瓶中分别配制不同浓度的苯胺、苯甲酸和硝基苯水溶液，各溶液浓度依下表所示。

溶质	浓度/(g/100ml)									
苯胺	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.4	2.7	3.0
苯甲酸	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15	0.18	0.21	0.24	0.27	0.3
硝基苯	0.015	0.03	0.045	0.06	0.075	0.09	0.105	0.12	0.135	0.15

苯甲酸和硝基苯的浓度较低，可先用250ml 容量瓶分别配制0.30和0.15g/100ml 水的溶液，依次冲稀成上表中各浓度的溶液备用。

2. 活性炭的处理。将市售较高级别的比表面大于 $1000m^2 \cdot g^{-1}$ 的活性炭在120℃烘烤4—6h，置于保干器中备用。

3. 在30个50ml 磨口锥形瓶中分别准确称量0.1g 已处理过的活性炭。将锥形瓶分为3组（每组10个），分别用移液管加入配制好的不同浓度的苯胺、苯甲酸和硝基苯溶液20ml，将瓶塞盖

紧，并套上指套，在空气恒温箱中恒温（25℃）振荡8—24h，以达到吸附平衡。

4．溶液工作曲线的测定。取精确配制的浓度小于0.2g/100ml的10种溶液（苯甲酸和硝基苯可用前已配制的剩余液，苯胺则要冲稀至所要求的浓度范围），用751型分光光度计（使用方法参见本实验后附录）在不同波长下由稀至浓测定各标准溶液的光密度。选用波长如下：苯胺，287nm；苯甲酸，268nm；硝基苯，268nm。

5．吸附溶液平衡浓度的测定。用751型分光光度计由稀至浓依次测定吸附后各溶液浓度。较浓溶液（光密度在所用波长超过0.7）需事先准确冲稀后测定。自锥形瓶中取液时，勿将活性炭粒吸出。

【结果处理】

1．工作曲线的绘制。将所测各标准溶液光密度对相应浓度作图，所得曲线即为工作曲线。

2．吸附溶液平衡浓度的测定。根据所测吸附平衡后各溶液的光密度值由相应工作曲线上查出对应的浓度值。

3．吸附量的计算。根据吸附前后溶液的浓度 c_0 和 c、溶液体积 V 及吸附剂量 m，依下式计算平衡浓度为 c 时的吸附量 a

$$a=\frac{(c_0-c)V}{m}$$

4．吸附等温线的绘制。根据计算之吸附量作吸附量与浓度关系图，即为实验温度（25℃）之吸附等温线。活性炭自水中吸附苯胺、苯甲酸和硝基苯的等温线为Langmuir型。

5．D-R方程的验证。依各溶质在25℃之溶解度，计算不同平衡浓度时之$\left(\log\frac{c_s}{c}\right)^2$，作 $\log a$ 对$\left(\log\frac{c_s}{c}\right)^2$图，3种吸附质应各成直线，并且在 $\log a$ 轴上之截距相近，根据截距值及液（或固）态

时 3 种溶质之密度（苯胺，1.022；苯甲酸，1.266；硝基苯，1.199）可计算活性炭微孔体积值。

【参考资料】

[1] Oscik, J., "Adsorption",Ellis Horwood Limited,New York, (1982).

[2] Дубинин, М.М., Радушкевич, Л.В.,ДАН СССР, 55, 327 (1947).

[3] Коганоаский, А.М.,Левченко, Т.М., Кириченко, В.А., "Адсорбция растворенных веществ", Наук. думка, Киев (1977).

实验20-附录 紫外可见分光光度计

分光光度计有多种类型，它们都由光源、单色光器、狭缝、吸收池、检测器、显示器等主要部件组成。

751 型紫外可见分光光度计

【原理和构造】

这是一种最简单的单光束紫外-可见分光光度计，它以钨丝灯或氢弧灯为光源，由石英棱镜色散，以光电管为检测器，产生的光电流，通过高电阻产生电位降，用电学补偿原理进行读数。其整机方框图如图 20-1 所示。

1．原理

751 型分光光度计是根据相对测量原理工作的。先选定标准溶液（常用纯溶剂或空气），设其透光率为100%，单色光分别通过标准溶液和待测液，二者之比即为一定波长下被测液之透光率。

2．构造

751型分光光度计的光学系统示意图如图20-2所示。由光源1

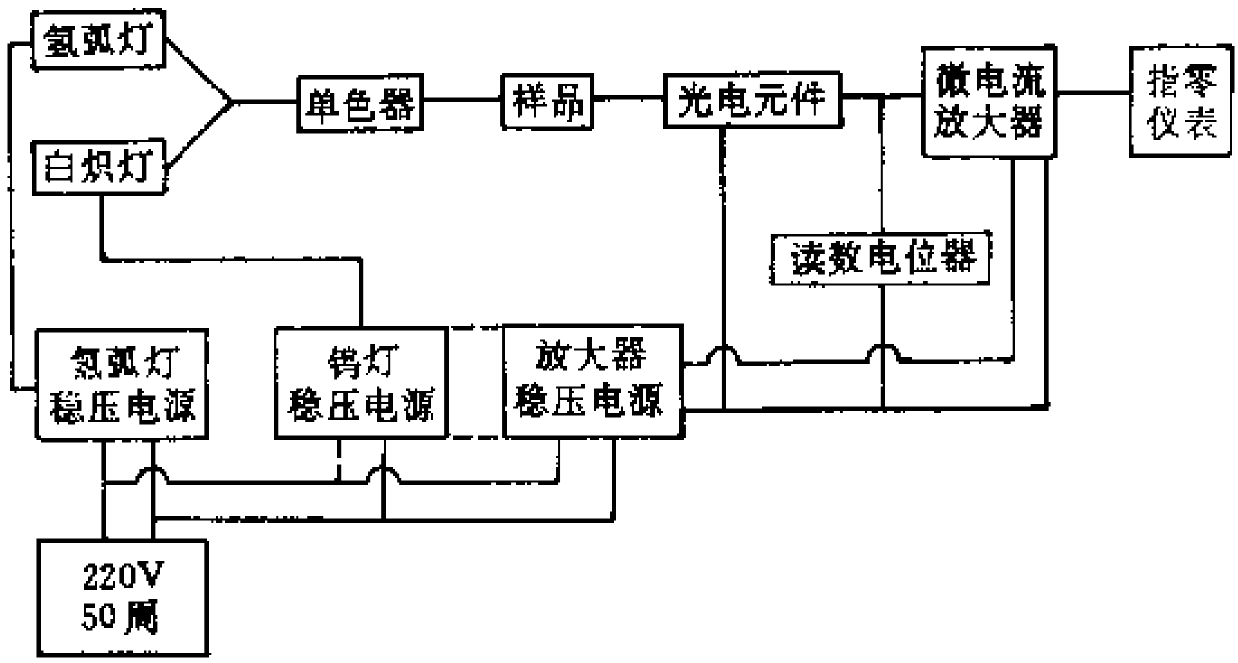


图20-1 751型分光光度计方框图

或3（波长在320—1000nm用钨灯3，200—320nm用氢弧灯1）发出的光，射到凹面反光镜2上，反射到平面镜4，再反射至狭缝

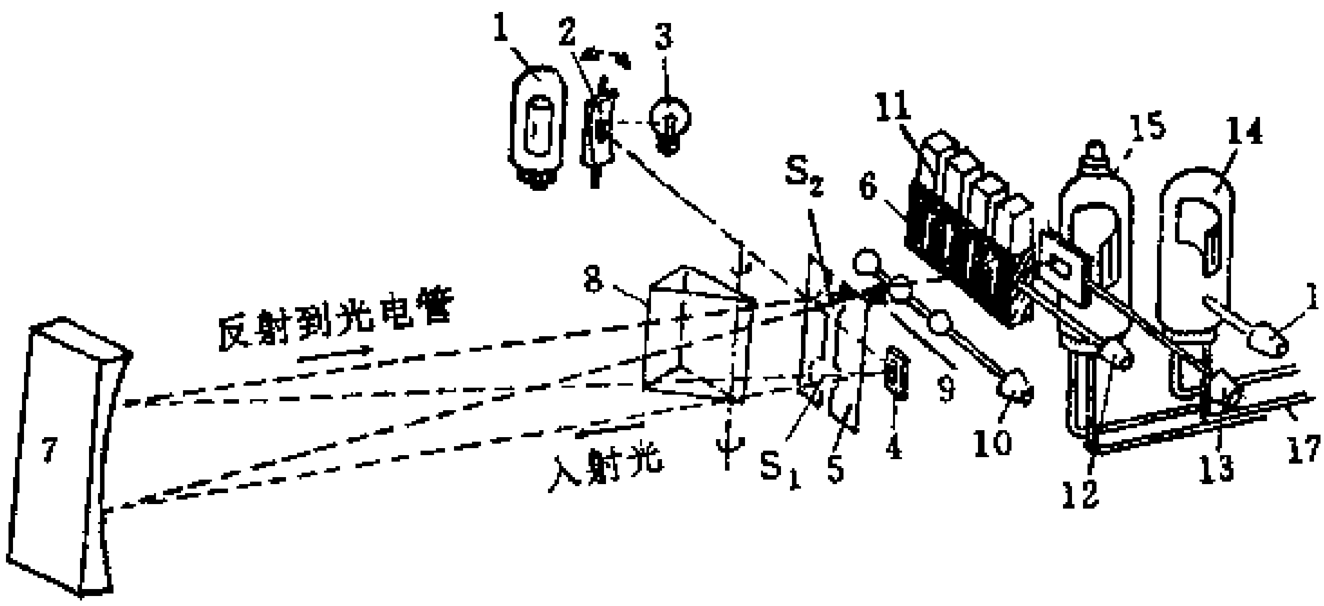


图20-2 751型分光光度计光学系统示意图

1—氢弧灯 2—凹面反光镜 3—钨灯 4—平面反射镜 5—弯曲狭缝 6—比色皿托架 7—球面准直物镜 8—石英棱镜 9—石英聚光镜 10—滤光片架 11—比色皿 12—比色架拉杆 13—暗电流控制闸门 14—紫敏光电管 15—红敏光电管 16—光电管滑动架 17—到放大器接线

S_1上，由此进入单色器内。狭缝S_1正处于球面准直物镜7的焦面上，因此入射光经准直物镜7反射后就以一束平行光射向棱镜8

（棱镜背面镀铝），入射角为最小偏向角，入射光透过石英棱镜为背面铝层反射重又穿过棱镜，经色散作用分为光谱带。这样得到的单色光再经准直物镜7反射后聚在出射狭缝S_2处。S_2和S_1是共轭的，可同时开闭。为了减小因谱线通过棱镜后的弯曲影响单色性，狭缝的二片刀口呈弯曲状，以便近似地与谱线的弯曲吻合。滤光片架10上的滤光片可消除杂散光对测量结果的影响，光线经滤光后，进入试样室，室中装有比色皿托架6，架内可插放比色皿11。光线穿过比色皿后射到光电管上。

【使用方法】

1．接通电源，预热15—20min后方可开始工作。

2．将暗电流闸门置于关的位置上。

3．将选择开发扳到"校正"位置。

4．将波长调到要求的波长数值上。

5．选定适宜的光电管，手柄推入为紫敏光电管（200—625nm），拉出为红敏光电管（625—1000nm）。根据使用波长选定光源灯，钨灯适用波长为320—1000nm，氢弧灯适用波长为200—320nm。根据需要选定滤光片。

6．根据使用波长选择比色皿，对于350nm以上的波长用玻璃比色皿，低于350nm用石英比色皿。在1支比色皿中放入标准液，其它放待测液。比色皿插入托架，并置于试样室，最后将试样室盖板盖好。

7．调节暗电流使电表指针指零。每测量一次应对暗电流校正一次。

8．将灵敏度调节从左面停转位置顺时针方向转动5圈左右。

9．将标准液池移入光路中。

10．转动透光率旋钮，使透光率在100%处。

11．将选择开关扳到"×1"位置。

12．拉开暗电流闸门，使单色光经标准液进入光电管。

13．调节狭缝旋钮使电表指针大致指零，再用灵敏度旋钮细调至零。

14．拉动比色架拉杆，使待测样置于光路中。

15．调节透光率旋钮，使电表重指零位。

16．将暗电流闸门关上，以保护光电管。

17．读取透光率或光密度值。当选择开关置于“×1”位置时，透光率范围为0—100%，光密度为∞—0。当透光率小于10%时可将选择开关置于“×0.1”位置，此时读取的透光率值应乘以0.1，光密度则应加1.0。

18．测定完毕后关闭电源，清洗比色皿，选择开关置于“关”位置，狭缝旋钮转至0.01刻度左右，波长调至625nm，透光率在100%。

752C型紫外可见分光光度计

【原理和构造】

1．原理

752C型紫外可见分光光度计是采用单光束自准式光路色散元件为衍射光栅的分光光度计，它利用了微计算机技术，可满足现代分析实验室多种分光光度定量分析的要求。

752C型紫外可见分光光度计的外形如图20-3所示。光学系统如图20-4所示。

752 C型分光光度计的工作原理是（参见图20-4和图20-5）：由光源发出的连续辐射光线，经滤光片和球面反射镜至单色器入射狭缝处聚焦成象，光束通过入射狭缝，经平面反射镜到准直镜，产生平行光射至光栅，在光栅上色散后，又经准直镜聚焦在出射狭缝上成一连续光谱，由出射狭缝射出一定波长的单色光，通过标准溶液再照射到光电管上。

调整“100%”旋钮，使透光率为“100%”，然后移动试样

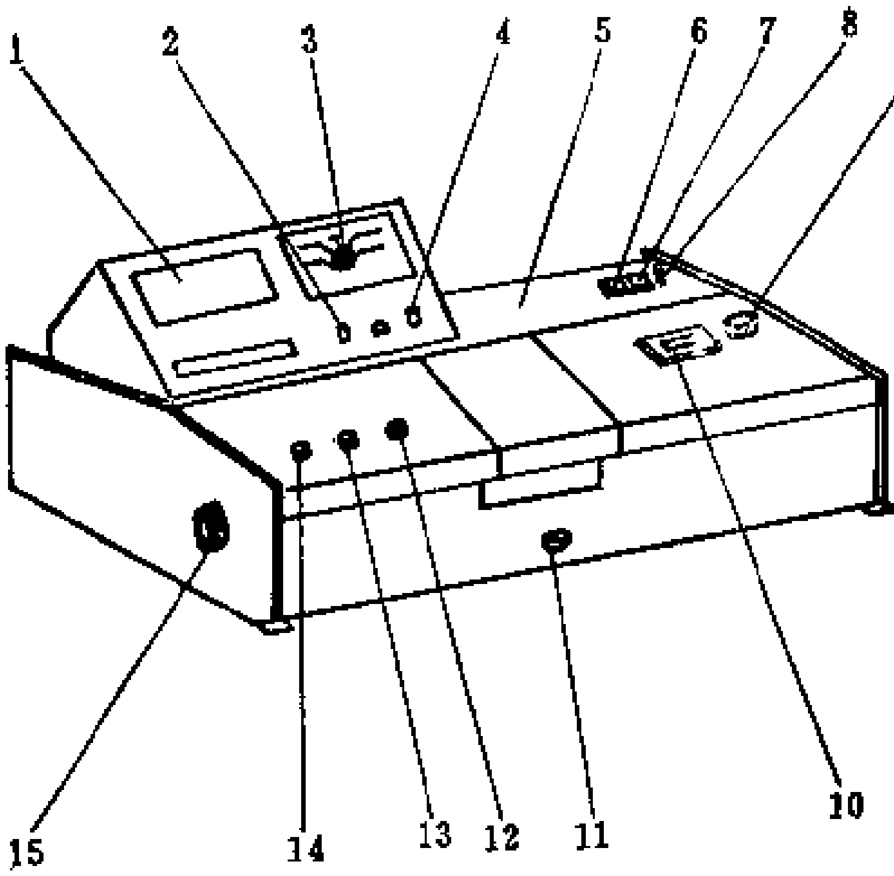


图20-3　752 C型紫外可见分光光度计外形图

1—数字显示器　2—浓度设定按钮　3—选择开关
4—浓度设定旋钮　5—光源室　6—电源开关
7—氢灯电源开关　8—氢灯触发按钮　9—波长手轮,
10—波长刻度窗　11—试样室拉手　12—100%T旋钮
13—0%T旋钮　14—灵敏度旋钮　15—干燥器

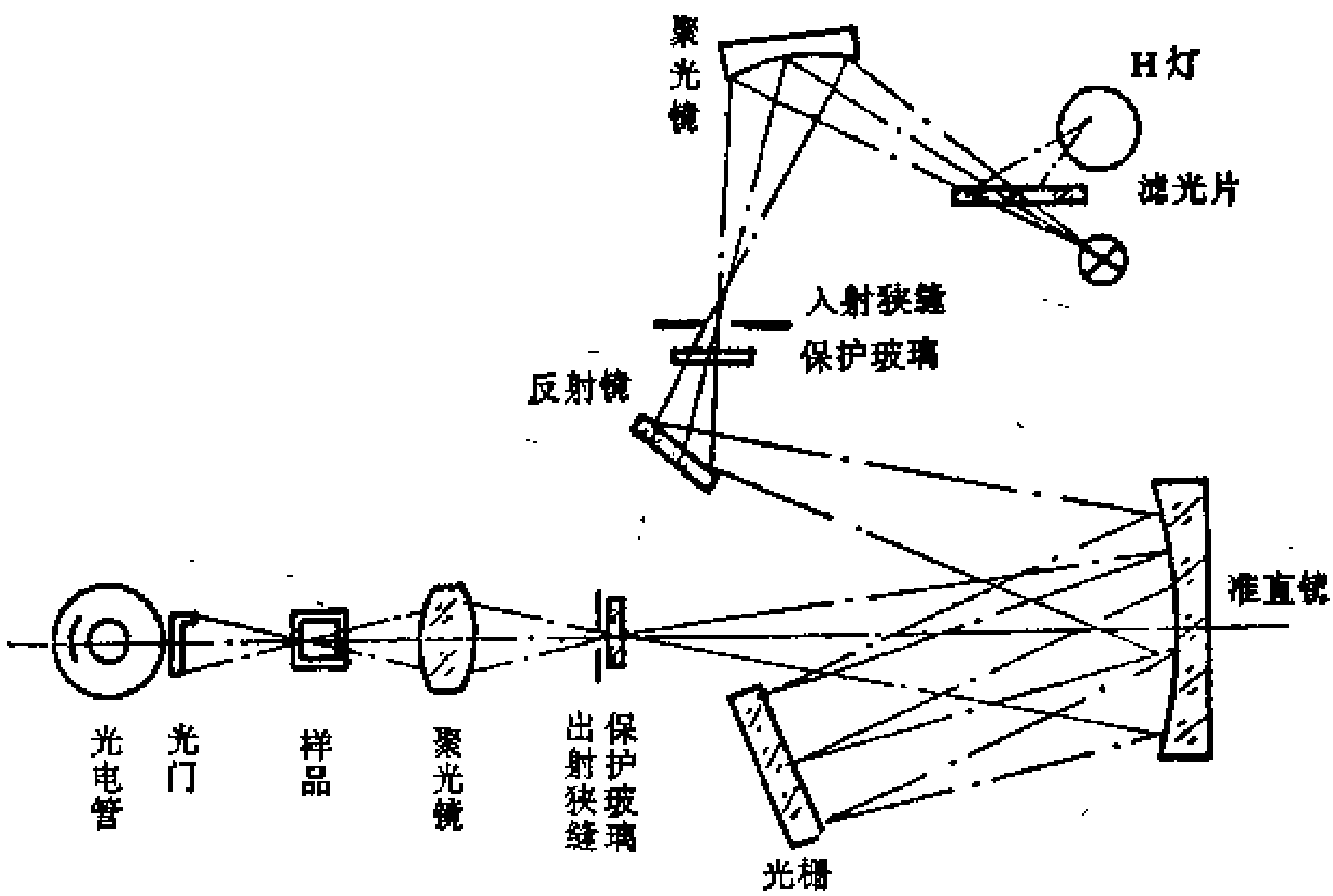


图20-4　752C型紫外可见分光光度计光学系统图

槽，使同一单色光通过被测样品后照射到光电管上，如果被测的样品有吸收现象，则光能量会发生变化（减少），此时，由于放大器的作用，其光能量的变化情况通过计算机由 6 位数字显示器反映出来，可以直接读出透光率 T 或吸光度 A、浓度 c。

2。构造

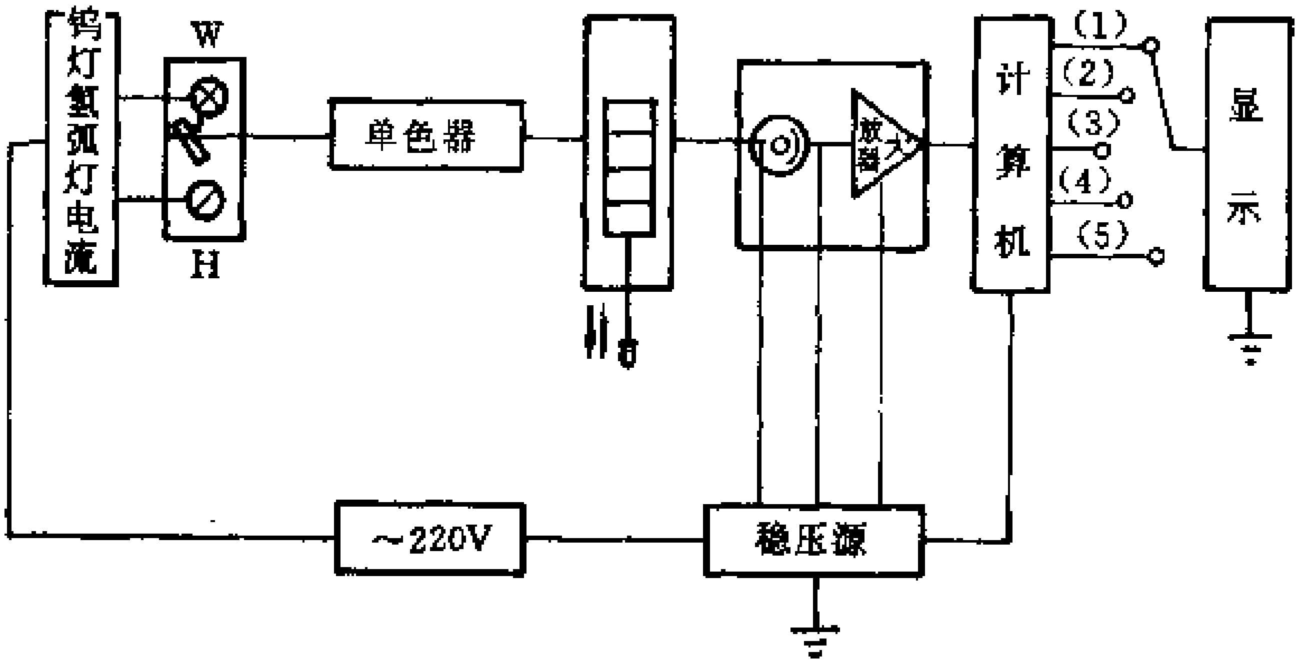


图20-5 工作原理方框图

752 C 型紫外可见分光光度计由光源室、单色器、试样室、光电管、微电流放大器、计算机、稳压电源部件组成。

① 光源室。光源室由光源和反射镜、滤光片等组成，光源由钨卤素灯和氢灯（或氘灯）组成，氢灯作为 200—330nm 的光源，钨卤素灯作为 330—850nm 的光源，旋转单色器波长手轮，可自动切换光源和滤光片，滤光片用以消除二级光谱，光源室用螺灯固定在单色器的侧壁上，打开光源室盖板，即可更换光源。

② 单色器。单色器由色散元件，狭缝、反射镜、准直镜、光栅转动机构，波长指示盘等组成，色散元件采用1200线/mm的衍射光栅．单色器上方有波长指示及波长手轮，转动波长手轮可以改变波长读数值．

③ 试样室。试样室内有可装 4 只比色皿的托架，拉动拉杆

可以依次更换试样槽位置，试样室与光电管之间有一光门，将它们隔开，打开试样室盖，光门自动关闭，关上试样室盖，则光门自动打开。

④ 光电管、微电流放大器。光电管和微电流放大器同装在密闭暗盒内，装有硅胶（干燥器）的小筒可伸入该盒内，硅胶失效后可自行更换，此干燥筒安装在仪器的左部。

光电管采用国产的端窗式多碱阴极真空管，其光谱范围为190—860nm。

光信号由光电管接受后通过高值电阻转换成微弱的电信号，再经微电流放大器加以放大后，在数字显示器上读出，微电流放大器采用了输入阻抗高于 $1.5\times10^{12}\Omega$ 的低漂移运算放大器，使仪器的稳定性大大提高。

⑤ 计算机。计算机是一个专用的小系统，它可完成以下几种功能

●*A/D* 变换	●*T-A* 转换	●*T·A·C*显示
●*D/A* 变换	●测量选择	●浓度设定

其中：*A/D* 变换速度为10—30次/秒，变换精度为0.00025V；*D/A* 变换器为14位精度。

上述功能和变换器指标完全能满足仪器的测量要求。

⑥ 稳压电源。稳压电源包括±12V电源和氢灯稳流源。

±12V电源采用串联调整形式，电路中设置了保护管，万一输出短路，保护管能够可靠地有效地保护调整管，不致因过载而遭到破坏。

钨灯稳压电源中，由于输出电流较大，所以在调整环节中采用了2只3DD15大功率管并联。

氢灯电源是一个恒流源，电路中运算放大器取样端采用了2只基准稳压管，2DW232大大提高输入端的稳定性，运算放大器输出端连接3DG130和3DD202A作调整环节，提供了稳定的300mA左右的氢灯工作电流。

【使用方法】

752 C型紫外可见分光光度的操作方法及注意事项

1. 将灵敏度旋钮调置"1"档（放大倍率最小）。

2. 按"电源"开关，开关内2只指示灯亮，钨灯点亮；按"氢灯"开关，开关内左侧指示灯亮，氢灯电源接通，再按"氢灯触发"按钮，开关内右侧指示灯亮氢灯点亮，仪器预热30分钟。

（注：仪器后背部有一只"钨灯开关"，如不需要用钨灯时可将它关闭。）

3. 选择开关置"0—100%"档。

4. 打开试样室盖1（光门自动关闭）调节"0%"（T）旋钮，使数字显示为"000.0"。

（注：零点调节正确方法应是显示负号一息一亮。）

5. 将波长置于所需要测的波长。

6. 将装有溶液的比色皿放置比色皿架中。

（注：波长在360nm以下时，必须用石英比色皿。）

7. 盖上样品室盖，将参比溶液比色皿置于光路，调节透光率，"100"旋钮，使数字显示为100.0%(T)

（注：如果显示不到100.0%T，则可适当增加灵敏度的档数，同时应重复"4"，调整仪器的"000.0"。）

8. 将被测溶液置于光路中，数字显示器上直接读出被测溶液的透光率(T)值。

9. 选择开关使用方法[图20-5中(1)—(5)]

"0—100%"	最小分辨率为0.1%，参照"4.7.8"。
"0—40%"	最小分辨率为0.01%，参照"4.7.8"。然后将选择开关置于0—40%档。
−0.3—3A	最小分辨率为0.001A，参照"4.7"后将选择开关置于"−0.3—3A"档，这

	时数字显示为“0.000”，然后移入被测溶液，显示值即为试样的吸光度A值。
0—0.6A	最小分辨率为0.0001A，参照“4.7”后，将选择开关置于“0—0.6A”档，这时数字显示为“0.0000”，然后移入被测溶液显示值即为试样的吸光度A值。
CONC	量程0—6500，参照“4.7”后，选择开关置于“CONC”挡，将已标定的浓度的溶液移入光路，按浓度设定按钮，同时调节浓度设定旋钮，使得数字显示为标定值。将被测溶液移入光路，即可读出相应的浓度值。

10．如果大幅度改变测试波长时，需要等数分钟后，才能正常工作。

（注：因波长由长波向短波或短波向长波移动时，光能量变化急剧，使光电管受光后响应缓慢，需一段光响应平衡时间。）

11．仪器在使用时，应常参照本操作方法中“4”和“7”进行调“000.0”和“100.0”的工作。

12．每套仪器所配套的比色皿不能与其它仪器上的比色皿单个调换。

13．本仪器数字显示后，背部带有外接插座可输出模拟信号．

实验21　染料吸附法测定固体比表面

【实验目的】

了解 Langmuir 吸附等温式在溶液吸附中的应用及溶液吸附法测定固体比表面的基本原理；用次甲基蓝水溶液吸附法测定石英粉的比表面。

【基本原理】

大孔（或无孔）固体的比表面有时可用自溶液中吸附某种可优先吸附的溶质的方法测定。

固体自溶液中的吸附结果常可用 Langmuir 吸附等温式表示

$$n^s = \frac{n^s_m bc}{1 + bc} \tag{1}$$

式中：n^s 是1g 吸附剂在溶质平衡浓度为 c 时的吸附量，n^s_m 是极限吸附量，b 为吸附常数。

式(1)可化为直线形式

$$\frac{c}{n^s} = \frac{1}{n^s_m b} + \frac{1}{n^s_m} c \tag{2}$$

这样就可以用实验测得的数据，以 c/n^s 对 c 作图，由所得直线的斜率求出极限吸附量 n^s_m 值。若已知（或用其它相对方法测得）极限吸附时每个溶质分子所占面积，应用已求得的 n^s_m 即可计算出吸附剂的比表面。

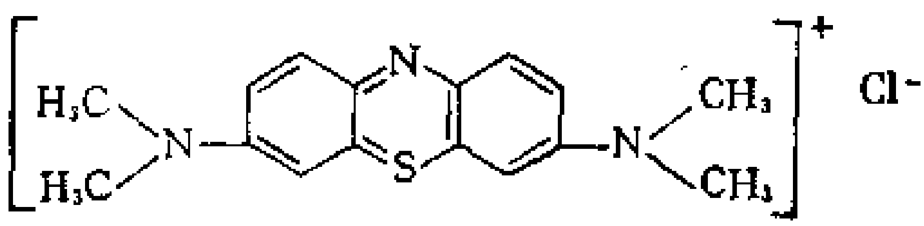
由于溶液中必有溶剂的存在，在固体自溶液中吸附时仍不可避免地有溶剂的吸附，故在应用溶液吸附法测定比表面时要求所选用的溶质有强烈地优先吸附性质。同时应能预知溶质分子在固

体表面吸附时的定向方式（以便确定分子所占面积），并在吸附等温线上有明显的单分子层极限吸附阶段（以便确定单层极限吸附量）。为便于实验测定，希望所选溶质有简便的测定浓度的方法。为满足以上这些条件，最常用的溶质有染料、碘和硬脂酸等。

染料在溶液吸附法测比表面中广泛应用，是基于染料分子在溶剂（通常是水）存在下有高度的优先吸附性能：即在达到极限吸附时，绝大部分溶剂分子从固体表面上排挤出去。同时，染料在溶液中浓度的测定也较为方便。

次甲基蓝是在溶液吸附法测比表面中应用较多的水溶性染料，许多固体（如炭、硅胶、高岭土等）自水溶液中吸附次甲基蓝都服从 Langmuir 等温式。

次甲基蓝分子的结构如下



根据键长、键角的数据可以算出一个次甲基蓝分子水平取向时面积为 $1.35nm^2$，垂直取向时为 $0.75nm^2$。在炭表面上（如石墨、炭墨、活性炭）吸附时一个次甲基蓝分子所占面积在 $1.30—0.78nm^2$ 间变化。硅酸盐表面为极性表面，自水溶液中吸附次甲基蓝在极限吸附时吸附层中会有水分子存在，大量实验结果表明，在硅胶上次甲基蓝分子面积为 $2.70nm^2$，高岭土上为 $2.70nm^2$，二氧化硅上为 $3.27nm^2$，蒙脱士上为 $3.40nm^2$。

溶液吸附法测定比表面有很大的不可靠性：这首先是由于溶剂分子的吸附是不可避免的；其次是溶质分子（如染料分子）常是较大的分子，它们在表面上取向的不确定性对计算每个吸附分子所占面积带来困难；第三，由于溶质分子较大，不能进入孔性固体的某些微孔，从而使得测得的比表面较气体吸附法为小。正由

于这些原因，溶液吸附法测定比表面不能认为是一种精确的标准方法，但是作为一种相对方法，对于了解同类固体表面的相对值还是有一定意义的。

本实验用测定自水溶液中吸附次甲基蓝的吸附等温线的方法，利用 Langmuir 方程计算石英粉的比表面。次甲基蓝的浓度用 72 型分光光度计测定。

【仪器药品】

72 型分光光度计，空气恒温振荡器。

磨口锥形瓶，移液管，容量瓶。

次甲基蓝，石英粉。

【实验步骤】

1. 吸附剂样品的处理。吸附剂样品在进行溶液吸附前都需预处理，以便除去表面上已吸附的某些物质。处理方法视吸附剂的性质而定。经处理后的样品与一定体积的纯溶剂摇动一定的时间(可与溶质吸附平衡的时间相等)后，溶剂中不应有其它成分出现，特别是不能有影响溶质浓度测定的成分出现。

本实验用石英粉为吸附剂，石英粉应先用 $2mol\cdot l^{-1}$ 盐酸洗涤 3 次，用蒸馏水洗至中性，滤干后在 120℃ 烘干，在马弗炉中 500℃处理 4h，置于干燥器中冷却后备用。

2. 次甲基蓝水溶液的配制。用分析天平准确称取 0.1—0.13g 次甲基蓝，用水溶解，转移至 1000ml 容量瓶中，加水至刻度，得原始浓溶液。另取 13 个 50ml 容量瓶，分别用移液管加入上浓溶液 0.5、1.0、1.5、2.0、3.0、5.0、7.0、10.0、15.0、20.0、30.0 和 40.0ml，用水稀释至刻度。

3. 取 14 个洗净和干燥的 100ml 磨口锥形瓶，各瓶中精确称入约 1g 经预处理的石英粉。用移液管向各瓶中依次移入上面所配制的不同浓度的次甲基蓝溶液及原始浓溶液25ml。在恒温振荡

器上恒温(25℃)振荡4h可达吸附平衡。

4．标准工作曲线的测定。用72型分光光度计依次测定步骤2中所配制的前7个溶液的光密度值，选用波长为665nm，以蒸馏水为参比液。仪器的使用方法见实验9后的附录。以所测光密度值对溶液浓度作图，应得一条通过原点的直线，是为标准工作曲线。

5．吸附平衡后溶液浓度的测定。将已达吸附平衡的溶液静置，用滴管取上部清液，从稀至浓依次测定各液之光密度，波长仍选用665nm。当溶液光密度大于0.6时需准确稀释后测定。应用分光光度计时光密度值以在0.05—0.6间误差较小。

【结果处理】

1．工作曲线的绘制。用实验步骤4所得结果，作标准溶液的光密度与浓度关系直线。

2．吸附平衡后溶液浓度的确定。根据实验步骤5所测得的吸附平衡后各溶液的光密度值从工作曲线上查出相应的浓度。用冲稀溶液光密度值时得出的浓度值应乘以稀释倍数方为原液的浓度。

3．吸附量的计算。计算吸附量n^s可依下式

$$n^s = \frac{V(c_0 - c)}{m}$$

式中：c_0和c分别为溶液的初始浓度和吸附平衡后的浓度，V是与质量为m的吸附剂(固体，单位g)成平衡的溶液的体积。

4．作吸附等温线。以吸附量n^s对平衡浓度c作的关系曲线为吸附等温线。次甲基蓝在石英粉上的吸附等温线应为Langmuir型。将实验结果依式(2)处理，可得一直线，由该直线的斜率可求出单分子层极限吸附量n^s_m($mol \cdot g^{-1}$)。

5．比表面的计算。由n^s_m值和每个次甲基蓝分子在二氧化硅上所占面积σ($3.27nm^2$)计算出所测石英粉的比表面S

$$S = n_m^s \times 6.023 \times 327 \times 10^3 \quad (m^2 \cdot g^{-1})$$

【参考资料】

[1] Kipling, J.J., Wilson, R.B., *J. Appl.Chem.*, 10, 109(1960).

[2] Ewing, W.W., Liu, F.W., *J.Colloid Sci.*, 8, 204(1953).

[3] Пошкус, Д.П., Казлаускас, Р.М., Колл.ж., 27, 739(1965).

实验22　接触角的测量

【实验目的】

了解润湿作用、接触角等概念；用液滴角度测量法测量水在石蜡、聚合物等固体表面上的接触角。

【基本原理】

润湿是自然界和生产过程中常见的现象。通常将固-气界面被固-液界面所取代的过程称为润湿。

当液体与固体接触后，体系的自由能降低。因此，液体在固体上润湿程度的大小可用这一过程自由能降低的多少来衡量。设有面积皆为 $1cm^2$ 的液体及固体(见图 22-1)，在未接触前总的表

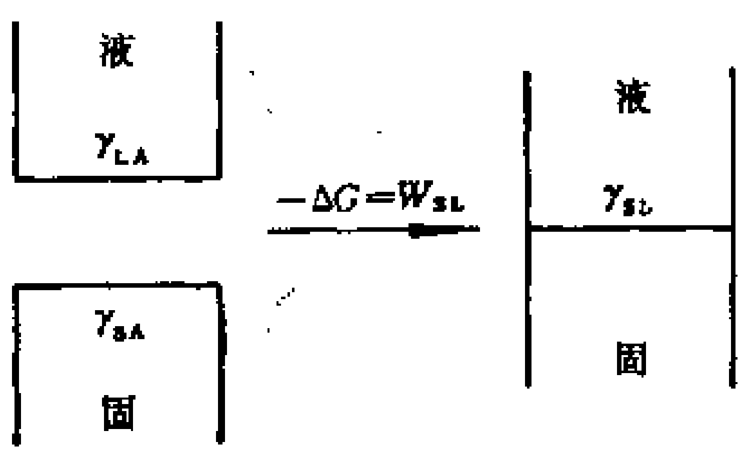


图22-1　液体对固体的粘附功

面自由能为 $\gamma_{SA}+\gamma_{LA}$，接触后原来的液-气界面和固-气界面消失形成新的固-液界面，其界面自由能为 γ_{SL}。因此，这一过程体系自由能的降低 $-\Delta G$ 为

$$-\Delta G=\gamma_{SA}+\gamma_{LA}-\gamma_{SL}=W_{SL} \tag{1}$$

W_{SL} 称为粘附功，它的大小可衡量润湿的程度。

由于现时尚无可靠的方法测定 γ_{SA} 和 γ_{SL}，故欲据(1)式求出 W_{SL} 需要用别的方法。

如果液体滴在固体表面上形成一液滴(见图22-2)，在固、

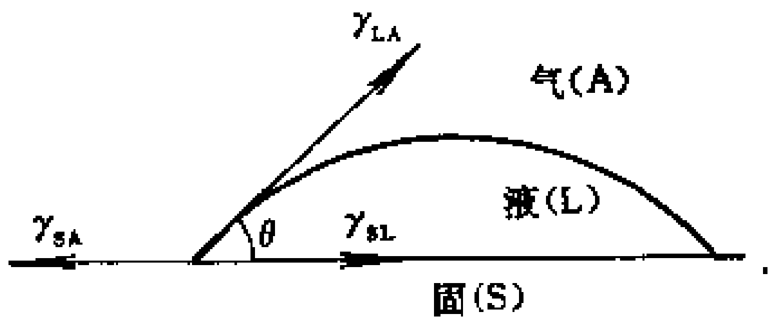


图22-2　固体表面上液滴的接触角

液、气三相交界处自固-液界面经液体内部到气-液界面的夹角称为接触角，通常以 θ 表示。1805年 Young 提出，在达到平衡时固-气、固-液、气-液界面自由能 γ_{SA}、γ_{SL}、γ_{LA} 和接触角 θ 间有下述关系

$$\gamma_{SA} - \gamma_{SL} = \gamma_{LA}\cos\theta \tag{2}$$

此式称为Young 方程或润湿方程，它是描述润湿作用的最基本公式。

将(2)式代入(1)式，可得

$$W_{SL} = \gamma_{LA}(1 + \cos\theta) \tag{3}$$

因而只要测量出液体与固体间的接触角和测定出液体的表面张力 γ_{LA} 即可依(3)式求出粘附功 W_{SL}，从而可衡量润湿程度。由(3)式还可看出，只有当 $\theta = 180°$ 时 W_{SL} 才为零，即为完全不润湿；当 $\theta = 0°$ 时称为完全润湿；$0° < \theta < 180°$ 时称为不完全润湿。在一般情况 θ 总小于 $180°$，即液体在固体表面上总有一定程度的润湿。应当指出的是，有人习惯上将 $\theta > 90°$ 称为不润湿，$\theta < 90°$ 称为润湿，θ 越小润湿性能越好，这为判断润湿程度带来方便。

液滴角度测量法是测量接触角的最常用的方法之一。它是在平整的固体表面上滴一滴小液滴，直接测量接触角的大小。为此，可用低倍显微镜中装有的量角器测量，也可将液滴图象投影

到屏幕上或拍摄图象再用量角器测量，这类方法都无法避免人为作切线的误差。

决定和影响润湿作用和接触角的因素很多。如，固体和液体的性质及杂质、添加物的影响，固体表面的粗糙程度、不均匀性的影响，表面污染等。对于一定的固体表面，在液相中加入表面活性物质常可改善润湿性质，并且随着液体和固体表面接触时间的延长，接触角有逐渐变小趋于定值的趋势，这是由于表面活性物质在各界面上吸附的结果。

【仪器药品】

接触角(润湿角)测量仪。

注射器，容量瓶，玻璃载片，不锈钢片，聚乙烯和聚四氟乙烯片，坩埚，镊子。

石蜡，蒸馏水，十二烷基硫酸钠。

【实验步骤】

1．测量接触角．接触角的测量可用商品仪器，也可自行设计或用其它适宜仪器改装．本实验室曾用一台放大约20倍的测高仪改装成一种简易的装置．其方法是，在测高仪的目镜镜筒上安装一全圆测角仪并附加一可调读数指针，该指针与目镜中的叉丝一同转动．在测高仪物镜后方一定距离处放置一可调水平及x、y、z轴三方向平稳活动的平台，在此平台上可放置待研究的固体片．测量时先将载物平台调至水平(待测固体表面亦为水平位置)，使待测固体表面与测高仪目镜中叉丝重合，此时测角仪读数指针应恰指零度．在固体样品上滴上一小滴液体后，转动目镜筒（叉丝一起转动）使叉丝在气-液-固三相交界点处与液滴相切，此时测角仪指针所指示角度即为该液体在固体样品上的接触角。

国产接触角测量仪有：JY-82 接触角测定仪和 JJC-1 润湿角测量仪。

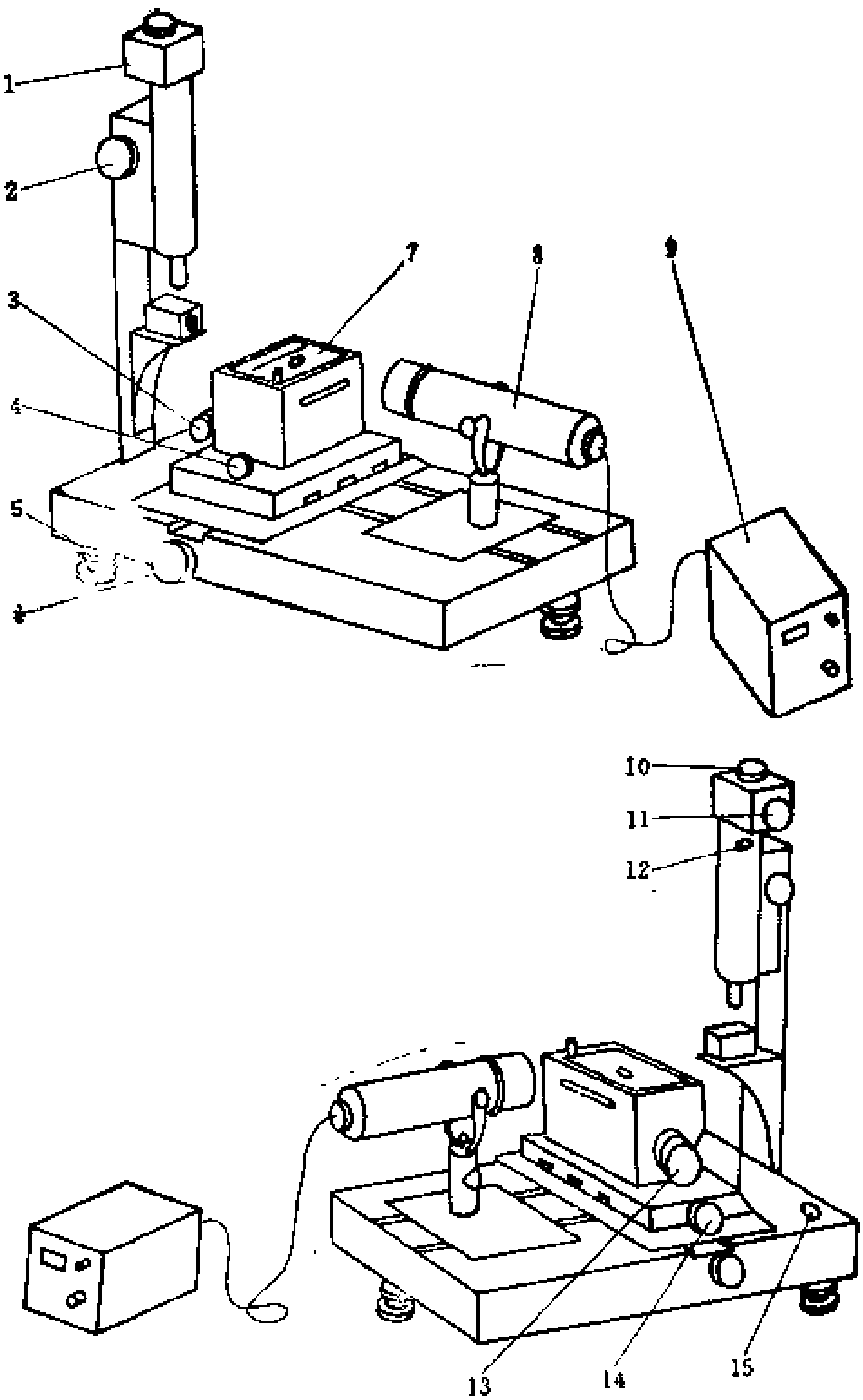


图22-3 JJC-1润湿角测量仪

1—测微鼓轮　2—调焦手轮　3—升降手轮　4—固定手轮
5—调平手轮　6—横向移动手轮　7—样品盒　8—光源
9—光源变压器　10—目镜　11—转动手轮　12—调水平线固定手轮　13—横向微调手轮　14—纵向移动手轮　15—水准器

本实验用 JJC-1 润湿角测量仪进行。该仪器的构造如图22-3所示。其使用方法如下(对照图 22-3)。

① 水平调节。调节调平手轮 5 使水准器 15 中气泡在中间位置。

② 光源调节。将光源可调变压器 9 调节钮左旋至不动为止，接通电源，右旋调节器至电压约为 2—4V(灯泡亮)。调节光源护筒支架上之手轮，使光线照射在样品盒 7 的长方形小玻璃窗上。微调光源变压器调节钮使在目镜10中可看到柔和的光线。

③ 将按照要求准备的固体样品片置于样品盒 7 中的平台上。

④ 调节调焦手轮 2、纵向移动手轮14和升降手轮 3，使在目镜中能看到清晰的固体样品片的横向面，并使其表面线与目镜中刻度板水平线重合。

⑤ 用注射器小心地滴一滴待测液体在样品片上(液滴直径以 1—3mm 为宜)，液滴不宜太靠近样品片中部和边缘。调节横向移动手轮 6 和横向微动手轮13，使液滴进入光路。各种液体的注射器不得混用。

⑥ 使液滴一端之固-液-气三相交界点与目镜中刻度板中心点重合。调节转动手轮11，使目镜中之可转动线在刻度板中心点(即液滴一端三相交界点)与液滴相切，该线所指示角度即为接触角。每种液体和样品片都需多次测量，将所得结果取平均值。

⑦ 全部测量完毕后，关闭电源开关，切断电源并清拭仪器。

2. 将玻璃载片用热洗液洗净，烘干。另取洁净之石蜡在坩锅中熔化，将已干燥之玻片浸入，用镊子夹一角取出，控去多余的石蜡，冷却，形成薄石蜡层。所有洗净和制备完成的固体样品片切忌用手等触摸，以避免表面污染。有可能时，固体样品片准备好后立即测量接触角，以避免实验室气氛的污染。

3. 按照步骤 1 中所述润湿角测量仪的应用方法，测量水在

石蜡、玻璃片、聚乙烯片、聚四氟乙烯片和不锈钢片上的接触角。

4．配制0.001、0.004、0.01、0.02g/100ml浓度的十二烷基硫酸钠水溶液，测量这些溶液在石蜡表面上的接触角，每次测量要在20s内完成。

5．测浓度为0.02g/100ml十二烷基硫酸钠水溶液液滴在石蜡和聚乙烯表面上接触角随时间的变化。

【结果处理】

1．列表表示所得实验结果。

2．作十二烷基硫酸钠溶液在石蜡表面上的接触角对其浓度关系图。作0.02g/100ml十二烷基硫酸钠溶液在石蜡上接触角与时间的关系图。初步解释所得结果的原因。

【参考资料】

[1] Johnson, R.E., Dettre, Jr.R.H., in "Surface and Colloid Science", vol.2, (ed. Matijevic, E.,)Academic Press,New York (1969).

[2] 李外郎，顾惕人，精细化工，3，1(1986)。

[3] 赵国玺，"表面活性剂物理化学"，北京大学出版社(1984)。

实验23　粉末接触角的测定

【实验目的】

学习一种粉末接触角测定方法；测定几种液体在石墨、氧化铁粉上的接触角。

【基本原理】

在生产和科研实践中，有时需了解液体对固体粉末的润湿性质。为此，测定粉末接触角是必要的。迄今尚无一公认的准确的测定粉末接触角的标准方法，这不仅是由于接触角滞后现象的存在以及影响接触角的因素繁多，而且是由于测试条件的难以完全重复及粉末接触角测定的间接性。

已知液体在毛细管中液面上升的推动力是液体润湿管壁形成凹液面而引起的压力差 ΔP（参见实验1）。因此，只有液体在固体上的接触角小于90°才能发生毛细上升现象。根据Laplace公式

$$\Delta P = 2\gamma\cos\theta/r \tag{1}$$

只要已知液体的表面张力γ、毛细管半径 r 和测出阻止毛细上升所需的压差ΔP，即可求出接触角 θ。将固体粉末均匀地装入圆柱形玻璃管中所形成的多孔塞看作是平均半径为 r 的毛细管。多孔塞毛细孔平均半径可用完全润湿的液体所测出的 ΔP 求出，此时 $\cos\theta = 1$。

本实验是利用测定液体在由固体粉末所形成的多孔塞中毛细上升的速度计算接触角。

若一液体由于毛细作用渗入半径为 r 的毛细管中，在 t 时间内液体流过的长度 l 可用Washburn方程描述

$$l^2 = \frac{\gamma r t \cos\theta}{2\eta} \tag{2}$$

式中：γ 为液体的表面张力，θ为液体与毛细管壁的接触角，η为液体的粘度。

将式（2）应用于粉末形成的多孔塞，则有

$$h^2 = \frac{(C\bar{r})\gamma t \cos\theta}{2\eta} \tag{3}$$

式中：$\bar{r}$ 为粉末多孔塞毛细管平均半径，C 为毛细管因子，h 为液面在 t 时间内上升的高度。当粉末堆积密度恒定时 $C\bar{r}$ 为定值。

先选择一已知表面张力和粘度且能完全润湿粉末（$\theta=0°$）的液体进行实验，测定不同时间液面上升的高度，作 h^2–t图，应得一直线。根据（3）式，由该直线的斜率可求出($C\bar{r}$)，是为仪器常数。

在保持相同的粉末堆积密度的条件下，测定其它待测液体在此粉末孔性塞中的 h 与 t 关系，按照（3）式处理即可求得接触角θ。当然，待测液的表面张力和粘度值应为已知值。

液体与固体粉末间的粘附功W_{SL}可由下式计算（参见实验22）

$$W_{SL} = \gamma(1+\cos\theta) \tag{4}$$

【仪器药品】

长约15cm、直径约0.8cm的玻璃管，停表，烧杯。

石墨粉，氧化铁粉，重蒸水，苯，正己烷，正庚烷，十六烷，丙酮，乙醇，环己烷，氯仿。

【实验步骤】

1．将选好的玻璃管洗净，两端磨平。管上标记上刻度（可贴上小窄条座标纸）．管的一端用小块脱脂棉封住（或用滤纸）．称取一定质量的固体粉末填充到上管中。相同质量的同一种固体粉末

样品，每次都必须填充到相同高度以保证粉末堆积密度恒定。

2. 将润湿液体放在小烧杯中。按图 23-1 装好仪器。玻璃管必须垂直于液面。当填装有粉末的玻璃管刚一接触液面时开始计时，每间隔一定时间（如1min）记录液面上升的高度 h。

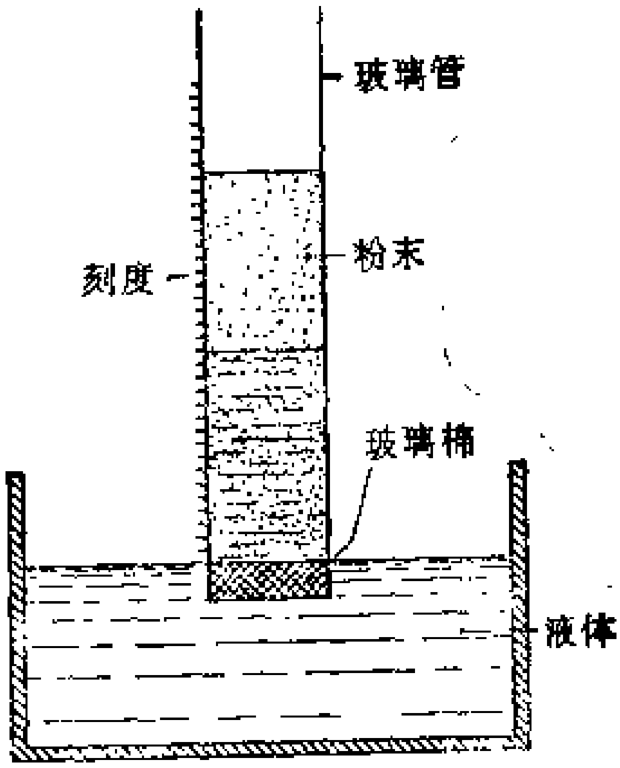


图23-1 粉末接触角测定装置示意图

3. 已知苯可完全润湿石墨粉（即$\theta=0°$）。按上述步骤测定苯润湿石墨的 h 与 t 关系数据。

4. 按照步骤 1 和 2，在相同的粉末装填堆积密度条件下，依次测定水、正己烷、正庚烷、十六烷、丙酮、乙醇、环己烷、氯仿对石墨润湿的 h 和 t 关系数据。

5. 已知环己烷可完全润湿 γ-Fe_2O_3 粉末。先测定环己烷润湿γ-Fe_2O_3的h-t 关系数据，再依次测定其它液体样品的数据。

6. 由于室温条件下接触角的温度系数不大，故全部实验可在室温下进行。此外，武汉化工学院等单位研制的 PC01 型粉末接触角测定仪可在恒温条件下进行测定。

【结果处理】

1. 根据测定出的苯润湿石墨粉的数据，作 h^2-t图。由直线

的斜率和苯的 γ、η 值（见附录6和7）依式（3）求出仪器常数 $C^{\prime}$。已知苯在石墨上的接触角为0°。

2. 根据其它各种液体润湿石墨的数据，作各自的 h^2-t 图，由各直线的斜率、各液体的 γ、η 值（见附录6和7)和由1中求出的仪器常数，求出各种液体在石墨粉上的接触角。

3. 根据环己烷润湿 $\gamma-Fe_2O_3$ 的毛细升高 h 和时间 t 的关系数据，作 h^2-t 图，依式（3）求出此体系的仪器常数。再据2的类似方法求出其它各种液体在 $\gamma-Fe_2O_3$ 粉上的接触角。

4. 依（4）式计算各种液体对石墨粉和 $\gamma-Fe_2O_3$ 的粘附功 W_{SL}。

5. 列表表示实验数据和计算结果。

【参考资料】

[1] Bruil, H. G., Van Aartsen, J. J., *Colloid Polym. Sci.*, 252, 32 (1974).

[2] 马季铭，吴佩强等，应用化学，3，17 (1986)。

实验24　滴高法测定液体在固体表面上的铺展系数

【实验目的】

掌握滴高法测定铺展系数的原理，测定水、甘油等液体在石蜡、聚乙烯膜、聚酯膜等表面上的铺展系数。

【基本原理】

液体在固体表面上的展开能力通常用铺展系数的大小来表示。

设液体的表面自由能即表面张力为 γ_L，固体的表面能为 γ_S，固-液之间的界面自由能为 γ_{SL}。根据定义，铺展系数 S 可表示为

$$S=\gamma_S-\gamma_{SL}-\gamma_L \qquad (1)$$

S 为正值时，则液体能在固体表面上自动展开；若 S 为负值，则该液体不能在固体表面上自动展开。因此可用 S 值的大小衡量液体在固体表面上的展开能力，亦即表示该液体在固体表面的润湿能力。由于 γ_S、γ_{SL} 皆难直接测定，但 $(\gamma_S-\gamma_{SL})$ 值可通过Young氏润湿方程得到（参见实验22）

$$\gamma_S-\gamma_{SL}=\gamma_L\cdot\cos\theta \qquad (2)$$

将式（1）（2）结合，得到

$$S=\gamma_L(\cos\theta-1) \qquad (3)$$

因此，通过测定液体的表面张力 γ_L 及液体在固体表面上的接触角 θ，便可得铺展系数。由于接触角 θ 的准确测定较困难，为克服此缺点而采用测定液体在固体表面上形成液滴的极限高度来得到铺展系数。这一方法称为滴高法。

此法的原理是：设将一液滴放到一水平的固体表面上，若液体不能在固体表面上自动展开，则形成液滴。若再增加此液滴的液体量，则液液变大，液滴高度也随之增加。最后，液滴高度达到一最大值，此后继续增加液滴液量，液滴虽继续扩大，但液滴的高度不再改变。因此，液液在固体表面上的极限高度是此固-液体系的一个重要特征。

图24-1是固体表面上的液滴在达到高度最大值时的侧面图。若固体表面是光滑均匀的，则液滴与固体的交界应是圆形。设平

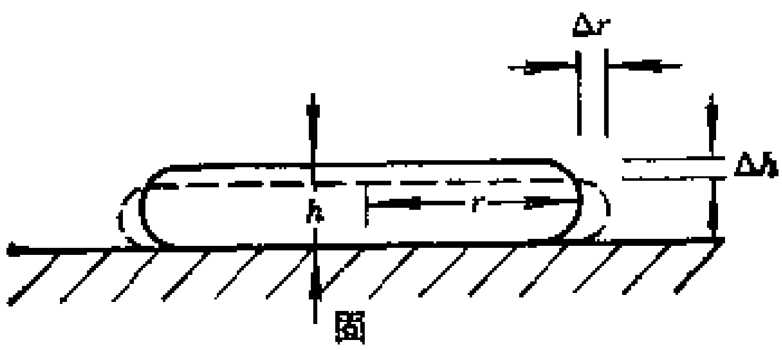


图24-1　液滴达最大高度的侧面图

衡时此圆的半径为 r，液滴的极限高度为 h。现假设此平衡液滴与固体表面交界的圆半径扩大了 Δr，相应液滴的高度则降低了Δh。由于液体与固体接触面扩大了 $2\pi r\Delta r$，故体系的表面自由能增加了$2\pi r\Delta r(\gamma_{SL}+\gamma_L-\gamma_S)$。另外，由于滴高下降，液滴的位能降低了$\frac{1}{2}\rho gV\Delta h$，其中$\rho$是液体密度，$V$是液滴体积，$g$为重力加速度。因为体系是处于平衡状态，故此两个能量的变化应相等，即

$$2\pi r\Delta r(\gamma_{SL}+\gamma_L-\gamma_S)=\frac{1}{2}\rho gV\Delta h \qquad (4)$$

假设液滴在固体表面上的形状是圆柱体（即略去边效应），则

$$(2\pi r\Delta r)h=\frac{V}{h}\Delta h$$

将此式代入（4）式，得到

$$\gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L = -\frac{1}{2}\rho g h^2 \tag{5}$$

将公式（1）与式（5）结合，得到

$$S = -\frac{1}{2}\rho g h^2 \tag{6}$$

由公式（6）可知：若已知液体的密度ρ，则只要测定液滴在表面上的极限高度 h，即可得到该液体在固体表面上的铺展系数。

【仪器药品】

测高仪，可调平台，水平仪，5ml注射器，镊子。

容量瓶，烧杯，坩锅，$5\times5cm^2$ 玻璃板及聚乙烯、聚酯（涤纶）膜。

水，甘油，十二烷基硫酸钠，溴化十六烷基三甲铵。

【实验步骤】

1．水及甘油在石蜡及聚酯膜表面上铺展系数的测定

① 将约 $5\times5cm^2$ 的玻璃片洗净并烘干，将它浸入盛有熔融石蜡的坩锅中，使玻璃片均匀地涂上一层石蜡，然后将其放在可调平台上，用水平仪将玻璃片调至水平。用5ml的注射器小心地、垂直地将 1ml 多的水或甘油加到涂有石蜡的玻璃表面上，注入的量以液滴高度不再变化为准。然后用测高仪精确地测定水滴及甘油液滴的高度。

② 将表面干净、平滑的聚酯涤纶膜，剪成与玻璃板同样大小，将它紧密地平贴在玻璃板上。按上述方法将水及甘油滴到膜的表面上，用测高仪测定液滴的最大高度。每种液体测3—5次，取平均值。

2．表面活性剂水溶液在聚乙烯表面上铺展系数的测定

① 用容量瓶配制6种不同浓度的十二烷基硫酸钠或溴化十

六烷基三甲铵水溶液各10ml，溶液的浓度范围约在10^{-5}—10^{-3} $mol \cdot l^{-1}$。

② 将干净平滑的聚乙烯膜剪成约$5\times5cm^2$的大小，紧密平贴到玻璃板上。然后将表面调到水平按1中①的方法将不同浓度的表面活性剂溶液滴加到聚乙烯膜的表面上，测定在不同浓度时液滴的最大高度。

3. 实验注意事项

① 实验证明，通常在表面上液滴体积约1ml时液滴的高度即基本不变，因此液体的加量只要1ml多即可。

② 待测的固体表面要尽可能地干净、均匀、平滑，切忌用手直接触摸。

③ 将液体滴加到固体表面上时一定要平稳、均匀。

④ 对于粘度较大的液体（如照相乳剂、高分子溶液等）测定它们在表面上的铺展系数时，由于达到平衡较慢、应注意平衡时间。

【结果处理】

1. 查出所用各种液体的密度（参见附录5），根据测出的液滴最大高度，按公式$S=-\frac{1}{2}\rho gh^2$计算水和甘油在石蜡、聚酯膜表面上的铺展系数。

2. 依同法计算不同浓度表面活性剂溶液在聚乙烯膜表面上的铺展系数，并讨论表面活性剂及其浓度对铺展系数的影响。表面活性剂溶液密度以纯水的数值计。

3. 列表表示实验数据和处理结果。

【参考资料】

[1] Adamson, A. W., Ling, I., in"Contact Angle, Wettability, and Adhesion", ACS, Washington, D. C. (1964).

[2] Padday, J. F., in "Proc. 2nd Internat. Congr. Surface Activity", 143, London (1957).

[3] Davies, J. T., Rideal, E. K., "Interfacial Phenomena",2nd ed., Academic Press, New York (1963).

[4] 周祖康，顾惕人，马季铭，"胶体化学基础"，北京大学出版社 (1987)。

实验25　低能固体表面润湿临界表面张力的测定

【实验目的】

了解低能固体表面润湿临界表面张力的意义；用Zisman方法测定石蜡、聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等聚合物固体表面的润湿临界表面张力。

【基本原理】

自润湿方程知，固体的表面自由能越大越易于被液体所润湿。固体的表面能至今仍难以直接精确测定，一般只能知道一大致范围。已知一般液体（除汞外）的表面张力均在 $100mN \cdot m^{-1}$ 以下，故常以此为界将固体表面分为两类。表面自由能大于几百 $mJ \cdot m^{-2}$ 的称为高能表面，一般金属及其氧化物、硫化物、无机盐皆属此类；表面自由能低于 $100mJ \cdot m^{-2}$ 的称为低能表面，如有机固体和聚合物即是。

近几十年来，高聚物在生产和生活中得到广泛应用，因而促进了对低能固体表面润湿作用的研究。Zisman发现，同系有机液体在同一低能固体表面上的接触角 θ 随液体表面张力降低而变小，且以 $\cos\theta$ 对液体表面张力 γ_L 作图可得一直线，该直线外延至 $\cos\theta=1$ 之处，相应的表面张力称为此低能固体表面的（润湿）临界表面张力，以 γ_c 表示。若采用非同系有机液体，$\cos\theta-\gamma_L$ 图也常是直线或一窄带（图25-1）。将此窄带延至 $\cos\theta=1$ 处，相应的 γ_L 的下限即为 γ_c。临界表面张力的意义是，凡表面张力小于 γ_c 的液体皆能在此固体表面上自行铺展，而表面张力大于 γ_c 的液体不能自

行铺展；γ_c值越大，在此固体表面上能自行铺展的液体越多，其润湿性质越好。因此，γ_c是表示固体润湿性质的经验参数。

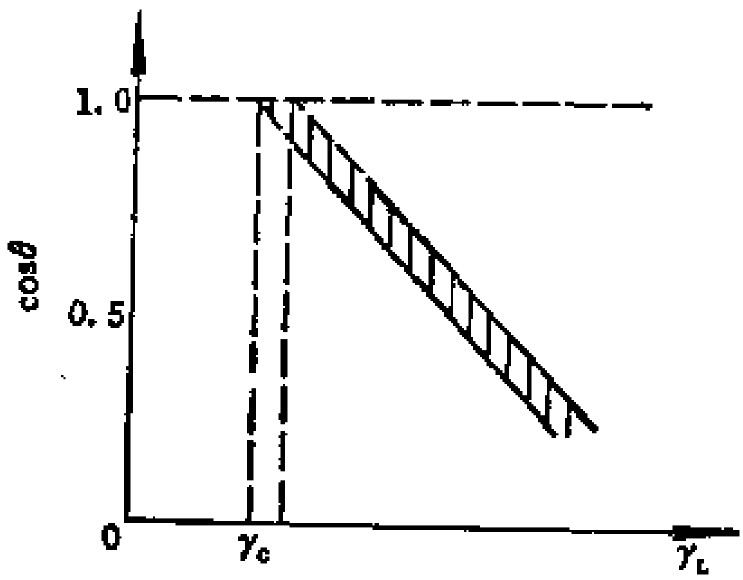


图25-1 低能固体表面的（润湿）临界表面张力

实验结果表明，高聚物固体的润湿性质与其分子的元素组成有关。多种元素原子的加入对润湿性的影响有如下的次序

$$F<H<Cl<Br<I<O<N$$

且同一元素的原子取代越多，效果越明显。实验结果还表明，决定固体表面润湿性质的是固体表面层原子或原子团的性质及排列状况，而与体相结构无关。换言之，只要能改变固体表面性质就可改变其润湿性质。

【仪器药品】

接触角测量仪，环法表面张力测定仪。

微量注射器，镊子，玻璃载片，烧杯，坩锅，容量瓶，表皿。

石蜡，聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯薄片。

正壬烷，正癸烷，正十二烷，正十四烷，正十六烷。

甲基苯，乙基苯，丙基苯，丁基苯，己基苯。

丁醇，己醇，辛醇，乙二醇，苯甲醇。

【实验步骤】

1. 将玻璃载片洗干净并晾干后浸入熔融石蜡中，用镊子夹住一角取出，控去多余石蜡，待表面上的石蜡凝固后备用。将聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯片或膜（表面必须平整）先用中性洗涤剂清洗，再用大量水和重蒸水冲洗，晾干备用。各固体样品最好置于保干器中，随用随取，且忌用手或其它可能引起表面污染的物体触动样品表面。

2. 用环法表面张力测定仪（该仪器之简介见本实验后之附录）测定烷烃系列（正壬烷、正癸烷、正十二烷、正十四烷和正十六烷）、烷基苯系列（甲基苯、乙基苯、丙基苯、丁基苯和己基苯）、醇类系列（丁醇、己醇、辛醇、乙二醇和苯甲醇）各有机液体的表面张力。应当注意的是，更换有机液体时所用盛液体的表皿及铂环必须彻底清洗干净。铂环在洗净后浸于丙酮中，再用煤气灯烧红以除去残存的有机物。

3. 用接触角测量仪测定各系列有机液体在石蜡、聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯表面上的接触角，每种液体的接触角都需重复多次取平均值。接触角测量仪的使用方法见实验22。

【结果处理】

1. 按下表列出所得数据。

固　　体	
有机液体名称	
有机液体 $\gamma_L/mN\cdot m^{-1}$	
接触角$\theta/(°)$	
$\cos\theta$	

2. 作各体系的 $\cos\theta-\gamma_L$ 图，并外推到$\cos\theta=1$处，求出各低

能固体表面的润湿临界表面张力γ_c值。

3. 比较各固体的γ_c值，讨论所得结果。

【参考资料】

［1］ 赵国玺，"表面活性剂物理化学"，北京大学出版社（1984）。

［2］ Zisman, W. A., in "Contact Angle, Wettability and Adhesion", ACS, Washington, D.C., (1964).

［3］ Becher, P., "乳状液——理论与实践"（修订本，北京大学化学系胶体化学教研室译），科学出版社（1978）。

实验25-附录 环法表面张力测定仪

【原理和构造】

环法测量液体表面张力的基本原理是将一金属圆环（通常用铂丝圆环）平放在液体表面（或界面）上，用外力将环拉起，测量出此环拉离液面所需的最大力，在理想情况下此最大力应等于表面张力γ乘以圆环与液体接触面的周长。

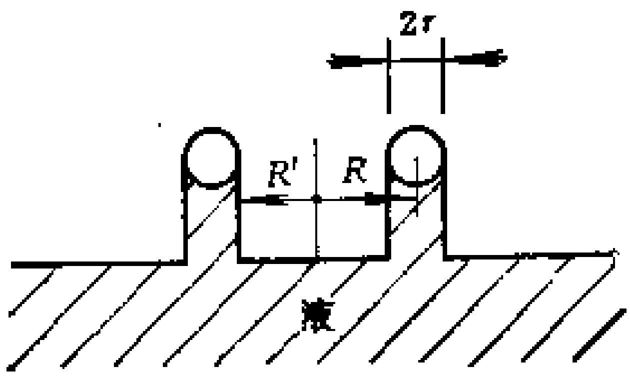
当金属圆环从液体表面向上拉时，环要带起一部分液体。当提起液体的重量mg等于沿圆环交界面的表面作用力时，液体重量最大，继续提拉，则环将脱离液面。设环拉起的液体为理想情况的圆筒形（图25-2a），环脱离液面瞬间液膜对环的表面作用力P应为

$$P = mg = 2\pi R'\gamma + 2\pi(R' + 2r)\gamma = 4\pi(R' + r)\gamma = 4\pi R\gamma \quad (1)$$

式中：m为拉起液体的质量，g为重力加速度，R'为圆环的内半径，r为环丝的半径，R为环的平均半径($R = R' + r$)。

显然上式表示的是理想情况，而实际被拉起的液体并非圆筒形，而是如图25-2b所示。因此，需对上式予以校正

$$\gamma = \frac{P}{4\pi R}F \quad (2)$$



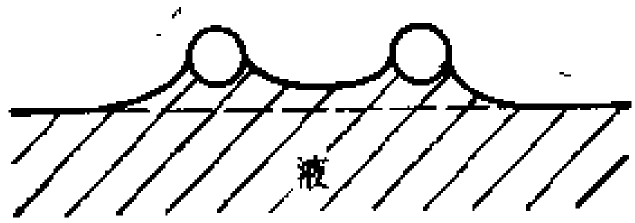


图25-2 环法测表面张力

a—理想情况 b—实际情况

Harkins 等自大量的实验数据分析和总结，得出校正因子 F 与 R/r 和 R^3/V 有关（V 为圆环带起液体的体积，可自 $P=mg=V\rho g$ 求出，ρ 为液体密度）。F 值列于本书附录 13 中。由表可知，在很大范围内 F 值与 1 接近，故对精确度要求不高的实验可不予以校正。

图 25-3 是一种环法表面张力测定仪图。

【使用方法】

1．零点的调节．在M液槽中注入约半槽深的液体石蜡．若扭力丝B松弛，可调节螺旋F使其绷紧．将铂环吊挂在悬臂左端之小勾上，调节刻度指示盘右侧之旋钮C使刻度指示为零．旋动测定仪后方之螺旋D，使悬臂杆与观察镜中之刻线重合．

2．刻度指示盘刻度之校正．剪一刚好能平放于铂环上之小薄纸片（准确称其质量），将其放在铂环上．调节旋钮C使悬臂杆与镜中刻线重合，记下纸片质量 m 及刻度读数 n．依次向纸片

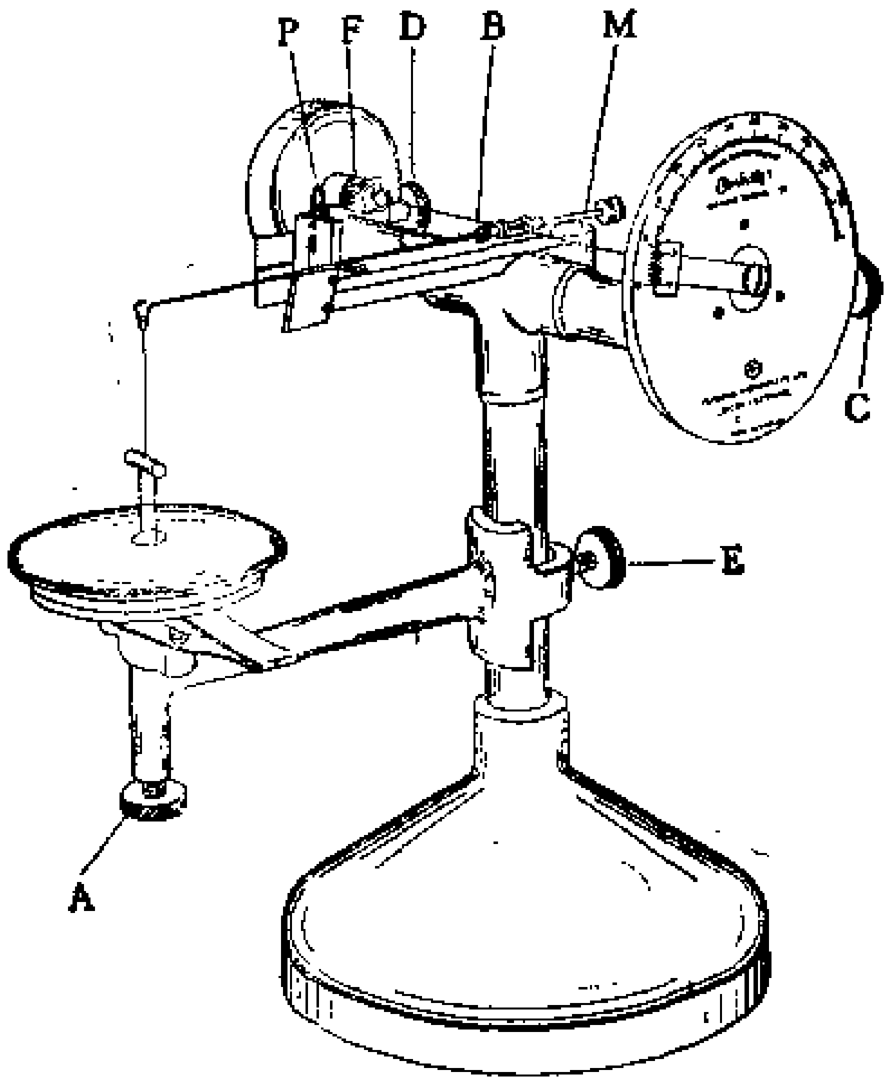


图25-3 环法表面张力测定仪

上加100、200、300、400、500、600和700mg之砝码。按前述操作记下各自的读数，得到一组砝码加纸片重与刻度盘读数之数据。作 $m-n$ 图，是为刻度校正线。

3. 液体表面张力的测定。已知铂环脱离液面时液膜对环之表面作用力 P 为

$$P = mg = V\rho g \tag{3}$$

V 为环拉起的液体体积，ρ 为液体密度。已知式(2)中的校正因子是 R^3/V 和 R/r 的函数。因此，首先应用读数显微镜（或其它测量手段）准确测量出铂环和铂丝的半径（大多数商品铂环已给出这些数据）；其次，要测出体积 V。

用一干净的小表皿（或其它种类小皿）内盛少许待测液体，放在悬臂小勾下方的平台上。铂环先用少量热洗液浸洗片刻，再

用水冲洗；或用丙酮浸洗，在煤气灯上灼烧片刻，以除去可能有的有机残余物。将干净的铂环挂在悬臂的小勾上。调动螺旋E，使平台上小皿中液面距铂环约0.5—1cm，用右手调动旋钮C,使铂环下垂；同时用左手调节平台下方之旋钮A，使平台上升。最后铂环与小皿中液体接触。同时调动旋钮A和C，使悬臂杆与镜中刻线一直保持重合（刻度盘读数增加，平台下降）。直至铂环突然脱离液面，记下读数。重复操作，至数据平行。由刻度校正线上查出与读数相应之m和P值。再据式(3)和所测液体之密度ρ数值求出V。进而算出R^3/V及R/r，由附录13查出校正因子F值。这样，即可利用式(2)求出待测液的表面张力γ。

实验26　高聚物表面能的测算

【实验目的】

掌握用“一液法”和“两液法”测定高聚物表面能的原理和方法，测算一些高聚物的固体表面能。

【基本原理】

固体表面能的直接测定是非常困难的。近年来广泛采用间接的方法对高聚物的表面能进行测算，经常采用的有“一液法”及“两液法”。

1．一液法

所谓“一液法”就是通过测定一种或几种非极性液体在固体表面上的接触角，对低能固体表面的表面能色散力成分 γ_S^d 进行测算。其基本原理是 Fowkes 等所提出的。

若将一滴非极性的有机液体滴到一低能固体表面上，根据 Young-Dupré 方程，γ_S、γ_{SL} 和 γ_L 三者之间服从下列关系

$$\gamma_{SV} = \gamma_S - \pi_L = \gamma_{SL} + \gamma_L \cdot \cos\theta \tag{1}$$

γ_{SV} 为固-气界面能，γ_S 表示固体表面能，γ_{SL} 为固-液界面能，γ_L 液体的表面张力，θ 为液体在固体表面上的接触角，π_L 是液体在气-固界面上的表面压。

Fowkes 等提出若固-液界面间只存在色散力的相互作用，则

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_L \gamma_S^d)^{1/2} \tag{2}$$

将公式(1)、(2)结合，于是可得到

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L)^{1/2} - \pi_L \tag{3}$$

如果表面压 π_L 可以忽略，则公式(3)可写成

$$\gamma_L(1+\cos\theta)=2(\gamma_S^d\gamma_L)^{1/2} \tag{4}$$

将式(4)改写成

$$\cos\theta=-1+2(\gamma_S^d\gamma_L)^{1/2}/\gamma_L \tag{5}$$

亦可写作

$$\gamma_S^d=\gamma_L(1+\cos\theta)^2/4 \tag{6}$$

根据式(5)，只要测定一系列非极性液体在固体表面上的接触角，以$\cos\theta$对$1/\gamma_L^{1/2}$作图，可得到一条截距为-1的直线，直线的斜率等于$2(\gamma_S^d)^{1/2}$，由此便得到

$$\gamma_S^d=(\text{斜率}/2)^2 \tag{7}$$

也可以直接用公式(6)，用一种液体的γ_L代入直接得到γ_S^d。对非极性固体，$\gamma_S^d=\gamma_S$。

2．两液法

另一种测定高聚物表面能的方法称作"两液法"。就是通过测定水在不同的两种碳氢化合物液体中与固体表面的接触角（液-液-固体系的接触角）来测算聚合物的表面能。

对于碳氢化合物-水-高聚物体系，在界面上不仅存在色散力的相互作用，而且还存在非色散力的相互作用（如氢键及偶极的相互作用等）。现以I_{SH}、I_{SW}分别表示固体-碳氢化合物、固体-水界面之间非色散力的相互作用能。γ_{SH}、γ_{SW}分别表示固体-碳氢化合物、固体-水的界面张力。γ_S^d、γ_H^d、γ_W^d分别表示固体表面能的色散力分量、碳氢化合物液体表面能色散力分量及水的表面能色散力分量，于是可得到

$$\gamma_{SH}=\gamma_S+\gamma_H-2(\gamma_S^d\gamma_H^d)^{1/2}-I_{SH} \tag{8}$$

$$\gamma_{SW}=\gamma_S+\gamma_W-2(\gamma_S^d\gamma_W^d)^{1/2}-I_{SW} \tag{9}$$

对于此种体系，Young-Dupre 方程可写作

$$\gamma_{SH}=\gamma_{SW}+\gamma_{HW}\cdot\cos\theta \tag{10}$$

式中：γ_{HW}表示碳氢化合物-水之间的界面张力，θ为水在碳氢化合物中的固体表面上接触角。

将(8)、(9)式代入到公式(10)中，得到

$$\gamma_H-2(\gamma_S^d\gamma_H^d)^{1/2}-I_{SH}=\gamma_W-2(\gamma_S^d\gamma_W^d)^{1/2}+\gamma_{HW}\cdot\cos\theta-I_{SW} \quad (11)$$

由于所用碳氢化合物是饱和的，只有色散力成分，所以可用γ_H代替γ_H^d。方程(11)能简化为

$$\gamma_H-2(\gamma_S^d\gamma_H)^{1/2}=\gamma_W-2(\gamma_S^d\gamma_W^d)^{1/2}-I_{SW}+\gamma_{HW}\cdot\cos\theta \quad (12)$$

其中γ_H、γ_W、γ_{HW}、θ皆能测定，γ_W^d也有文献数据。因此未知项仅有γ_S^d及I_{SW}。

因此，实验中用两种不同的饱和碳氢化合物液体，以H_1、H_2分别表示之，由式(11)便可得到一组方程

$$\begin{cases}\gamma_{H_1}-2(\gamma_S^d\gamma_{H_1})^{1/2}=\gamma_W-2(\gamma_S^d\gamma_W^d)^{1/2}-I_{SW}+\gamma_{H_1W}\cdot\cos\theta_1\\ \gamma_{H_2}-2(\gamma_S^d\gamma_{H_2})^{1/2}=\gamma_W-2(\gamma_S^d\gamma_W^d)^{1/2}-I_{SW}+\gamma_{H_2W}\cdot\cos\theta_2\end{cases}$$

解上面的方程组，得到

$$\gamma_S^d=\frac{(\gamma_{H_1}-\gamma_{H_2})-(\gamma_{H_1W}\cdot\cos\theta_1-\gamma_{H_2W}\cdot\cos\theta_2)}{2(\gamma_{H_1}^{1/2}-\gamma_{H_2}^{1/2})} \quad (13)$$

$$I_{SW}=\frac{1}{(\gamma_{H_1}^{1/2}-\gamma_{H_2}^{1/2})}\{[\gamma_{H_2}^{1/2}-(\gamma_W^d)^{1/2}]\cdot(\gamma_{H_1}-\gamma_W-\gamma_{H_1W}\cdot\cos\theta_1)$$

$$-[\gamma_{H_1}^{1/2}-(\gamma_W^d)^{1/2}]\cdot(\gamma_{H_2}-\gamma_W-\gamma_{H_2W}\cdot\cos\theta_2)\} \quad (14)$$

由(13)(14)两式可知：只要测定出θ_1及θ_2，便能得到高聚物固体的γ_S^d及固体与水之间的界面能I_{SW}。

【仪器药品】

接触角测定仪，表（界）面张力测定装置[滴体积法或躺滴法测定表（界）面张力装置]，恒温槽，光学玻璃槽等。

聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯薄片。

溴萘（GR级），次甲基碘（GR级），正己烷，异辛烷，环己烷，二次蒸馏水。

上述液体在20℃时的表面张力值及部分油-水界面张力值列于下表。

液体	溴萘	次甲基碘	水	环己烷	正己烷	异辛烷
$\gamma_L/(mN\cdot m^{-1})$	44.5	50.8	72.7	24.9	18.7	18.9
$\gamma_{HW}/(mN\cdot m^{-1})$				49.9	49.3	49.6
$\gamma_L^d/(mN\cdot m^{-1})$			23.0			

【实验步骤】

1. "一液法"测定聚四氟乙烯、聚乙烯的表面能

① 将平滑的聚四氟乙烯片、聚乙烯片用中性洗涤剂洗净，然后用蒸馏水充分冲洗，再将片放入干燥器内干燥。

② 用接触角测定仪测定溴萘、次甲基碘等有机液体在聚四氟乙烯片及聚乙烯片上的接触角。每片测约5次，取平均值。

2. "两液法"测定聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯的 γ_S^d 及 I_{SW}。

① 将聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯的薄片按实验1中①方法进行洗涤、干燥。

② 选正己烷-水、环己烷-水或异辛烷-水、环己烷-水为体系。测定水在浸泡在上述有机液体中的聚合物上的接触角。

具体的实验方法是：将一个20mm×20mm大小的光学玻璃槽洗净并干燥，把已经洗净并干燥过的待测聚合物片放入光学玻璃中并调至水平。将正己烷等有机液体慢慢地倒入光学玻璃槽中，然后将吸有二次蒸馏水的长毛细滴管伸入光学玻璃槽中，将水滴到聚合物表面上。测定水在上述聚合物表面上的接触角。

3. 用滴体积法（或躺滴法）测定所用有机液体的表面张力及环己烷-水、正己烷-水、异辛烷-水之间的界面张力。（方法参见实验2和3）。

【结果处理】

1. 用溴萘、次甲基碘在聚合物表面上的接触角数据及上述

有机液体的表面张力 γ_L 值，代入公式(6)测算出所用聚四氟乙烯及聚乙烯的 γ_S^d。

2. 用水在正己烷及环己烷中聚合物表面上的接触角数据或用水在异辛烷、环己烷中在聚合物表面上接触角数据代入公式(13)、(14)分别计算聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯的表面能非极性分量 γ_S^d 及聚合物与水之间的非色散力界面相互作用能 I_{SW}。

【参考资料】

[1] Tamai, Y., Matsunaga, T., Horiuchi, K., *J. Colloid Inter. Sci.*, 60, 112 (1977).

[2] Hiemenz, P., "胶体与表面化学原理"，周祖康、马季铭译，北京大学出版社 (1986)。

实验27 浊度法测定乳状液液珠粒子的大小

【实验目的】

胶体体系的许多物化性质直接与分散相质点大小有关，快速、准确地测定它具有重要的实用价值。本实验介绍用浊度法测定胶体粒子大小的原理与方法，它具有设备简单、方便易行、结果可靠的特点。

【基本原理】

1. 质点的平均大小

胶体是物质以某种分散程度分散在介质中形成的分散体系，其分散相的质点大小在 10^{-4}—10^{-7}cm 之间。所谓质点大小一般均指线性大小，如分散相质点为非球形，指其一个尺度的大小。胶体质点大小的这一范围，决定胶体体系有许多特殊的性质，因此测定胶体质点大小是研究胶体性质的一个重要手段。

胶体大小完全均一的体系称为单分散体系，绝大多数体系中质点大小不是均一的，即为多分散体系，而且形状往往不规则，给测量胶体粒子的大小带来困难。一般而言，对于球形质点，用直径衡量其大小；对稍偏离球形的质点，用等效直径来衡量，即确定一个物理量，如面积或体积，使一个球的这个物理量与质点的此量相等，这个球的直径则为此非球形质点的等效直径；对于形状很不规则的质点，则用椭圆旋转体的模型来表示，有长椭球体、扁椭球体、棒、盘及带状等。

单分散体系的胶体质点大小用下述的各种方法测量很好处

理，所得线性大小即为该体系各质点的大小；对于多分散体系，除质点大小的平均值外，还得知其大小分布。一般有下述办法。

① 列表表示各种大小尺寸的粒子有多少。

② 作图表示。作 n_i-d 或 $\frac{n_i}{\sum n_i}$-d 的分布曲线。n_i 和 d_i 分别代表级分 i 的粒子数和粒子大小，$\bar{d}$ 代表粒子的平均大小。

上述两法不仅费事，而且能够用来得到准确的质点大小分布情形的实验方法很少。

③ 计算平均质点大小与分布。由于实验方法的不同，得出的平均直径可以有以下几种形式。

数均直径 $\bar{d}_n$ 用显微镜法测得的粒子直径按数均处理。

定义
$$\bar{d}_n=\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}=\sum f_i d_i \tag{1}$$

$f_i=n_i/\sum n_i$ 是粒子大小为 d_i 的质点在质点总数中占的百分数。

面均直径 $\bar{d}_S$ 用 B·E·T 法测得质点的平均表面积 $\bar{A}$，已知质点总数，折合成质点直径。

定义
$$\bar{A}=\frac{\sum n_i A_i}{\sum n_i}=\pi\sum f_i d_i^2 \tag{2}$$

实验测得 $\bar{A}$
$$\bar{A}=\pi(\bar{d}_S)^2$$

所以
$$\bar{d}_S=(\sum f_i d_i^2)^{1/2}$$

体均直径 $\bar{d}_V$ 用密度法或沉降法测得质点的平均体积 $\bar{V}$，已知质点总数，折合成质点直径。

实验测得 $\bar{V}$
$$\bar{V}=\frac{1}{6}\pi(\bar{d}_V)^3$$

所以
$$\bar{d}_V=(\sum f_i d_i^3)^{1/3}$$

对于单分散体系，$\bar{d}_n=\bar{d}_S=\bar{d}_V$。对于多分散体系，$\bar{d}_n<\bar{d}_S<\bar{d}_V$。它们之间的差别越大，表示多分散性越大，通常用 $\bar{d}_S/\bar{d}_n$ 表示多分散度的大小，用标准偏差 σ 表示粒子大小围绕平均值的变化幅度。

定义
$$\sigma=\left[\frac{\sum n_i(d_i-\bar{d})^2}{\sum n_i-1}\right]^{1/2} \tag{3}$$

或
$$\sigma=[\overline{d^2}-\bar{d}^2]^{1/2}$$

对于单分散体系，$\sigma=0$，σ 越大表示分布越宽。

文献中还有多种计算平均直径的定义，适合于不同需要。如电子显微镜测得的粒子直径，采用重量平均直径的定义进行处理，$\bar{d}_W=\left(\frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i d_i^3}\right)^{1/3}$，所得的 $\bar{d}_W$ 值与浊度法测得的重均平均值相当一致。本书中安排了几个不同方法测量粒子大小的实验。

2. 浊度法原理

光线通过胶体体系时，从侧面看光路呈现乳光。如体系对入射光无选择性吸收时，其乳光强度可用入射光通过单位厚度体系后光强的损失即浊度 τ 来表示

$$\tau=\frac{1}{l}\ln\frac{I_0}{I} \tag{4}$$

式中：l 为透光体系的厚度，I_0 和 I 分别为入射和透射光强。乳光实质上是胶体粒子在光的电磁场的作用下，向各方向发出的散射光。根据 Mie 的光散射理论，对于球形单分散体系的稀溶液，浊度与体系性质有如下关系

$$\tau=K\pi r^2 N_p \tag{5}$$

式中：r 为胶体粒子的半径；N_p 为每 ml胶体溶液中粒子数目；K 为胶体粒子的光散射系数，它是 m 与 α 两个参数的函数。m 与 α 分别定义为

$$m=n_p/n_0 \tag{6}$$

$$\alpha=2\pi r/\lambda_m=\pi d/\lambda_m \tag{7}$$

式(6)中：n_p 为分散相的折射率，n_0 为分散介质的折射率。式(7)中：λ_m 为在介质中光波的波长，d 为胶体粒子的直径。

若以重量浓度（$g\cdot cm^{-3}$）表示胶体粒子的浓度 c，胶体粒子的密度为 ρ，则

$$c=\frac{4}{3}\pi r^3\rho N_p \tag{8}$$

将式(8)代入式(5)，经整理得

$$\tau=\frac{3Kc}{4r\rho}=\frac{3Kc}{2d\rho} \tag{9}$$

根据 a 的定义，将 d 代入得

$$\frac{\tau}{c}=\frac{3\pi}{2\lambda_m\rho}\cdot\frac{K}{a} \tag{10}$$

严格地讲，只有无限稀释时的胶体溶液才符合 Mie 理论所要求的粒子间无相互作用、无次级散射的条件，此时式(10)应写作

$$\left(\frac{\tau}{c}\right)_0=\frac{3\pi}{2\lambda_m\rho}\cdot\frac{K}{a}$$

$$\frac{K}{a}=\frac{2\lambda_m\rho}{3\pi}\left(\frac{\tau}{c}\right)_0 \tag{11}$$

若实验时采用分光光度计，以厚度为 1cm 的样品池测定透射光密度 D，并以每 $1000cm^3$ 中分散相的克数表示浓度 C，则式(11)变为

$$\frac{K}{a}=\frac{2\times2.303\times1000\,\rho\lambda_0}{3\pi n_0}\left(\frac{D}{C}\right)_0 \tag{12}$$

式中：λ_0 为在真空中光波的波长．式(12)中，λ_0、ρ、n_0 为已知或可实验测定；$(D/C)_0$由测定一系列稀溶液的 D/C值，外推至$C=0$ 处而得。这样，通过式(12)可算出实测体系的 K/a 值。

对于一定的体系，测定其分散相与分散介质的折射率即可得 m 值。从 m 值自光散射系数表（见附录）查到 K/a 的关系；又从式(7)知，对于一定波长的入射光，a 与粒子直径 d 成对应关系，这样可作出 K/a-d 的标准曲线。利用此曲线，自实测的 K/a 值即可得该体系粒子的直径 d。

浊度法不仅方便易行、设备简单，而且在测定过程中不改变粒子所处的环境及分散状态，较能反映体系中粒子的真实情况，此外，它无需标准物质校正，是一个绝对的方法，适合于粒子直径范围为0.05μm到1μm的体系。对多分散体系所得为重量平均大小。

【仪器药品】

72型分光光度计，阿贝折射仪，电动搅拌器，U形玻璃密度计，25ml与50ml容量瓶，25ml与50ml烧杯，5ml刻度移液管。

磷酸三丁酯，明胶。

【实验步骤】

1. 制备磷酸三丁酯-水体系的乳状液。为使乳状液稳定，加入十二烷基硫酸钠与明胶。具体制法如下：取明胶3.2g于容器中，加水32ml，在温水中使其溶解，再加入4%十二烷基硫酸钠溶液4ml，这时在恒温40℃的条件下，用电动搅拌器（或均化器）搅拌，边搅拌边加入磷酸三丁酯4g，搅拌10—20分钟即成乳状液。搅拌速度越大，制得的乳状液粒子越细。将所得乳状液称重，即可得乳状液的浓度。趁热将乳状液倒入广口瓶，冷却后成冻状，保存在冰箱中待用。

2. 用阿贝折射仪测定实验温度下分散相与分散介质的折射率。

3. 用U形玻璃密度计测定实验温度下分散相的密度。

4. 光密度的测定

① 称取已制得的乳状液冻块1g，加少量水在50℃以下的温度溶解，再用水转移到50ml的容量瓶中，配制成稀乳状液。

② 用移液管取上述稀乳液各0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0ml于25ml容量瓶中，用水配制成由稀到浓6个浓度的乳液。所选浓度范围不适可作调整。为适应分光光度计准确测量的需

要，满足光密度在 0.2--0.8 之间的浓度比较合适。

③ 用厚度为1cm的样品池测定上述 6 个浓度乳液的光密度D值，波长为590nm，测定时池子必须洗净，用少量乳液洗 3 次，自稀至浓进行测定。

【结果处理】

1．制作 $K/a-d$ 的标准曲线

由实验测得该体系的m值，在光散射系数表查得该m条件下K与a的对应值，求得 K/a，可得 $K/a-a$ 的对应关系，利用公式(7)进一步可得 $K/a-d$ 的标准曲线。

光散射系数表只给出 $m=1.05$、1.10、1.15……1.30 和 $a=0.2$、0.4、……7.0 的K值，实测体系的m值不一定恰好是上列数值，需用内插法求出实际体系的m值所对应的K与a系列，又由于K与a的函数关系复杂，需用下法内插。

① 自光散射系数表计算不同a值时$\log(m-1)$和对应的$\log K$值，用$\log K$对$\log(m-1)$作图，得一系列直线(图 27-1)。

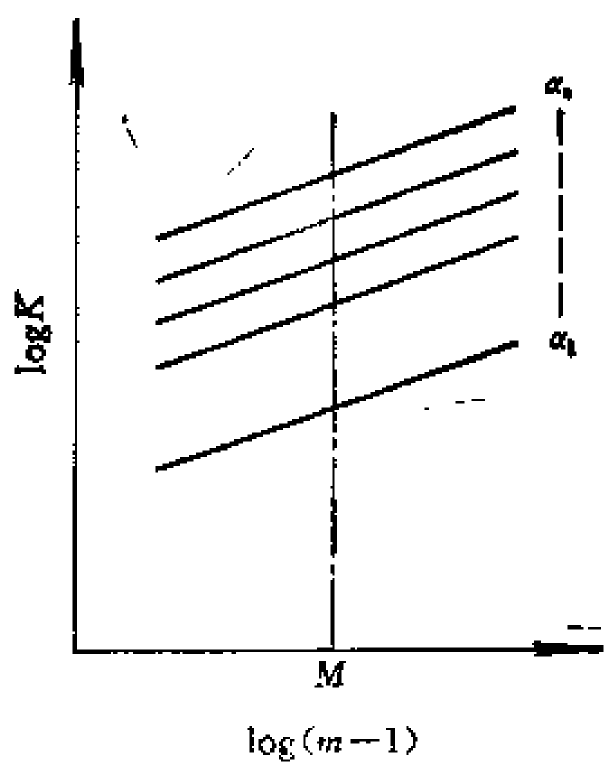


图27-1 $\log K$-$\log(m-1)$图

② 由实测体系的 m 值，计算 $\log(m-1)=M$ 值，在 $\log K$-$\log(m-1)$ 图上作 $\log(m-1)=M$ 的线，此线与原有各线之交点即为对该体系适用的 K 与 a 对应值。

为便于应用，我们制作了一张 9 条标准曲线的图（见示意图 27-2），凡 m 值在 1.10—1.16 范围的体系均可直接使用或经简单内插即可。若所测体系的 m 值处于相邻两线 A、B 之间，则先求出体系 $\log(m-1)$ 值 M 以及 A、B 两线的 $\log(m-1)$ 值 M_A、M_B。

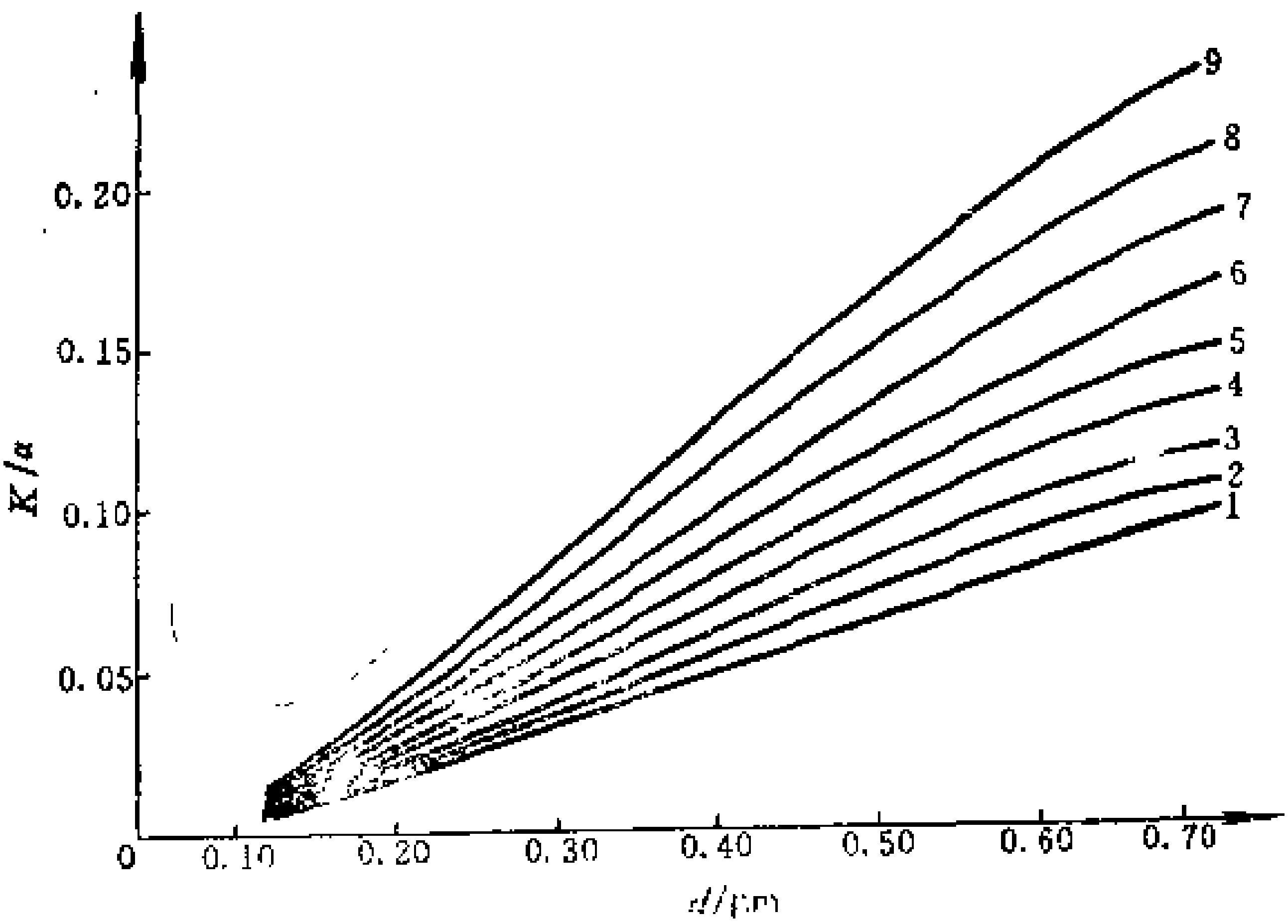


图27-2　浊度法校正曲线示意图及数据表

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\log(m-1)$	$\bar{1}.000$	$\bar{1}.025$	$\bar{1}.050$	$\bar{1}.075$	$\bar{1}.100$	$\bar{1}.125$	$\bar{1}.150$	$\bar{1}.175$	$\bar{1}.200$
m	1.1000	1.1059	1.1122	1.1189	1.1259	1.1334	1.1413	1.1496	1.1585
n_p	1.461	1.473	1.483	1.491	1.500	1.511	1.522	1.533	1.544

设
$$M = M_A + Q(M_B - M_A)$$

$$Q = \frac{M - M_A}{M_B - M_A}$$

再按实测体系的 K/a 值在 A、B 两线上找到对应的 2 点及其 d 值 d_A、d_B。所测体系的 d 值为

$$d = d_A + Q(d_B - d_A) = d_A + \frac{M - M_A(d_B - d_A)}{M_B - M_A}$$

2. 乳状液浓度 C(g/1000cm^3)的计算

根据所用磷酸三丁酯的克数及制得乳状液总重，即可求得乳状液的浓度。

3. 求算$(D/C)_0$值

计算 6 个冲稀乳状液的浓度，求得对应于每一浓度的D/C值，作 D/C-C图，外推此直线至$C=0$处的D/C值，即为$(D/C)_0$值。

4. 计算实测体系 K/a 值及粒子直径 d

将分散相密度 ρ、介质的折射率 n_0 及所用波长 λ_0 代入公式(12)，求得 K/a 值，由 K/a-d 的标准曲线查得乳状液液珠直径 d。

5. 如运用浊度计而不用分光光度计进行本实验时，按公式(11)进行处理，按上述 3、4 两步，求得$(\tau/c)_0$值、K/a 值，即可得液珠直径 d。注意公式(11)中 c 的量纲为 g·cm^{-3}。

【参考资料】

[1] 朱琡瑶、吴佩强、林培湘、马季铭，安徽大学学报，27，52(1987)。

[2] 张载鹤、任新民，化学通报，2，28(1981)。

[3] Maron, S. H., Pierce, P. E. & Ulevitch, I.N., *J. Colloid Sci.* 18, 470(1963).

[4] Pangonis, W. J., Heller, W. & Jacobson, M., "Table of Light Scattering Function for Spherical Particales." Wayne State University Press (1957).

实验28　沉降分析法测定$CaCO_3$粒子大小及分布

【实验目的】

学习沉降分析法的基本原理，测定$CaCO_3$粉末粒子的大小及分布。

【基本原理】

悬浮粒子在分散介质中一方面受到重力的作用，作加速运动而下沉，另一方面受到介质的阻力。当此二力相等时，粒子将匀速下沉。设粒子为球形，则有

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g=6\pi\eta r v$$

因而

$$v=\frac{2r^2}{9\eta}(\rho-\rho_0)g$$

$$r=\sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho-\rho_0)g}} \tag{1}$$

此即 Stokes 沉降公式.式中：r 为粒子半径,η 为介质粘度,v 为沉降速度,ρ 为粒子密度,ρ_0 为介质密度,g 为重力加速度。若H表示 t 时间内粒子沉降的距离

则

$$r=\sqrt{\frac{9H\eta}{2(\rho-\rho_0)gt}}=2.121\sqrt{\frac{\eta H}{(\rho-\rho_0)gt}} \tag{2}$$

或

$$d=4.242\sqrt{\frac{\eta H}{(\rho-\rho_0)gt}} \tag{3}$$

d 为粒子的直径。若粒子不是球形，由上式求得之 r 为等效半径。

实际的悬浮粒子往往是多分散的，粒子大小有一分布。用沉降分析法测定粒子大小分布，是在离开液面一定高度处测定沉降量(P)随时间(t)的变化，作 P-t 曲线(沉降曲线)，再用此曲线进行处理，得到粒子大小的积分和微分分布曲线。

常用的处理方法是将每一时间 t 的沉降量 P 分为两部分：半径大于用(2)式计算得的粒子的重量 S 和半径小于按(2)式计算之粒子的部分沉降量 q，在图 28-1 P-t 曲线上作与 t_1 相应之 C_1 点的切线，交 P 轴于 A_1、C_1A_1 线之斜率为 $(dP/dt)_{t=t_1}$，$q=t_1(dP/dt)_{t=t_1}=A_1B_1$，与 t_1 相对应的已完全沉降的粒子重量为 S，因为

$$S+q=P$$

所以 $S=OA_1$。

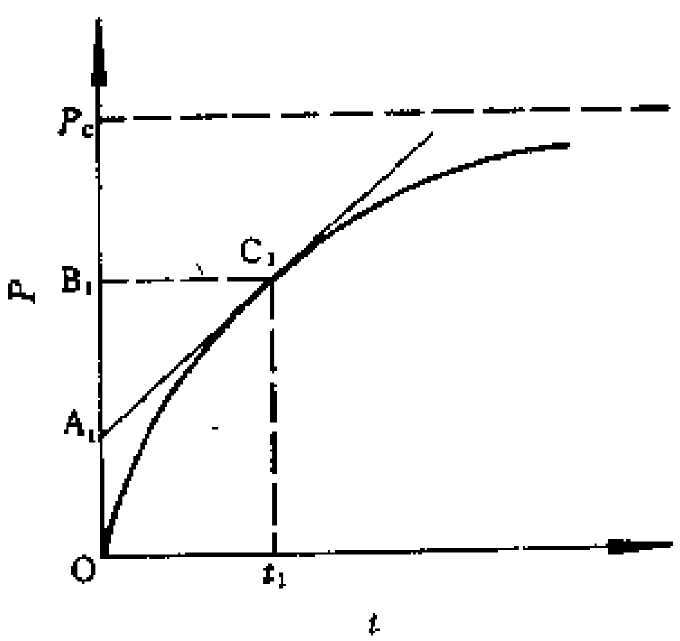


图28-1 沉降曲线图

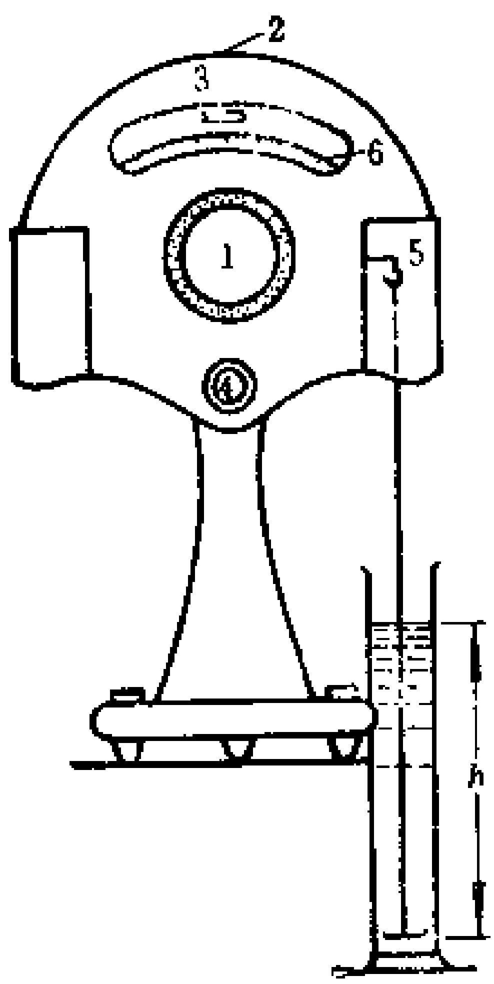


图28-2 扭力天平图

1—旋扭 2—水平仪 3—指针 4—开关旋扭 5—天平臂 6—转盘

若 P_c 表示悬浮粒子的极限沉降量，半径大于某 r（相当于在时间 t_1 内完全沉降）的粒子的百分含量（用Q表示）可用下式表示

$$Q = \frac{OA_1}{P_c} \times 100\% \qquad (4)$$

沉降分析法用普通扭力天平即可进行实验，也可用其它的类似装置进行，仪器的使用方法详见各仪器的说明书。

【仪器药品】

扭力天平，停表，台秤。

1000ml 量筒，带小钩玻璃丝，玻璃小棒，金属小盘。

$CaCO_3$ 粉末。

【实验步骤】

1．扭力天平的结构及使用

扭力天平的结构见图 28-2。使用方法是，调整螺旋支架使天平保持水平．打开天平开关旋扭 4，使天平臂 5 悬空，即可进行称量，用旋扭 1 调节转盘 6，使转盘落在指示的某个重量处(相当于在天平上加所指示重量的砝码)，当天平已达到平衡时，平衡指针 3 应与零线重合。

2．测定空盘重量及小盘至水面高度 h

将大量筒、小盘等洗净，放水至一定高度(约 30cm，所用水是经加热煮沸后，冷却至室温的)，将金属小盘用玻璃丝挂在天平臂 5 上，悬在水中，打开开关 4，旋转 1，使指针 3 处于零点，这时转盘指示的重量即为空盘在水中的相对重量 P_0。同时量出平衡时小盘至水面的高度 h，测水温．查出水的密度及粘度(见附录4—5)。

3．配制悬浮液及进行测量

称取约 10g 的 $CaCO_3$ 粉末，放在小烧杯内，用少量大量筒中

的水搅拌均匀使成稀浆状。全部转移到大量筒中，用玻璃棒上下搅动（搅动时要避免产生气泡、气泡附着在金属盘上会影响结果的正确性），迅速地将量筒放在天平旁侧（参看图28-2）；将小盘浸入量筒内，玻璃丝挂在天平臂的小钩5上，在小盘浸入 $h/2$ 高度时打开停表，开始记录时间。称量沉降在小盘上的重量，并记下对应的时间。在30 s时读取第一个数，以后的读数时间皆为前一时间的$\sqrt{2}$倍，即42″、1′、1′25″、2′……，直至大部分液体基本变清（约需2.5h），相邻二读数值变化很小为止。

4．结束实验（关闭天平，清洗玻璃丝及小盘等）

在实验中应注意在将小盘浸入量筒中时，使其位置在横截面中心，并保持水平，靠近筒壁的颗粒在沉降时不遵守Stokes公式。

【结果处理】

1．实验数据记入下表前3项

序号	读数时间 t/s	天平读数 n/mg	沉降重量 P/mg	颗粒直径 d_r/μm	Q%	$100/t$
1						
2						
3						
4						
⋮						

2．画沉降曲线，求出总沉降量（参看图28-3）

作 P-t 图，左边作P-$100/t$图。前者为沉降曲线。P-$100/t$ 图在 $100/t$ 很小时大致为直线，将其外延至与 P 轴相交，交点P_0即为总沉降量。

3．颗粒大小分布的计算

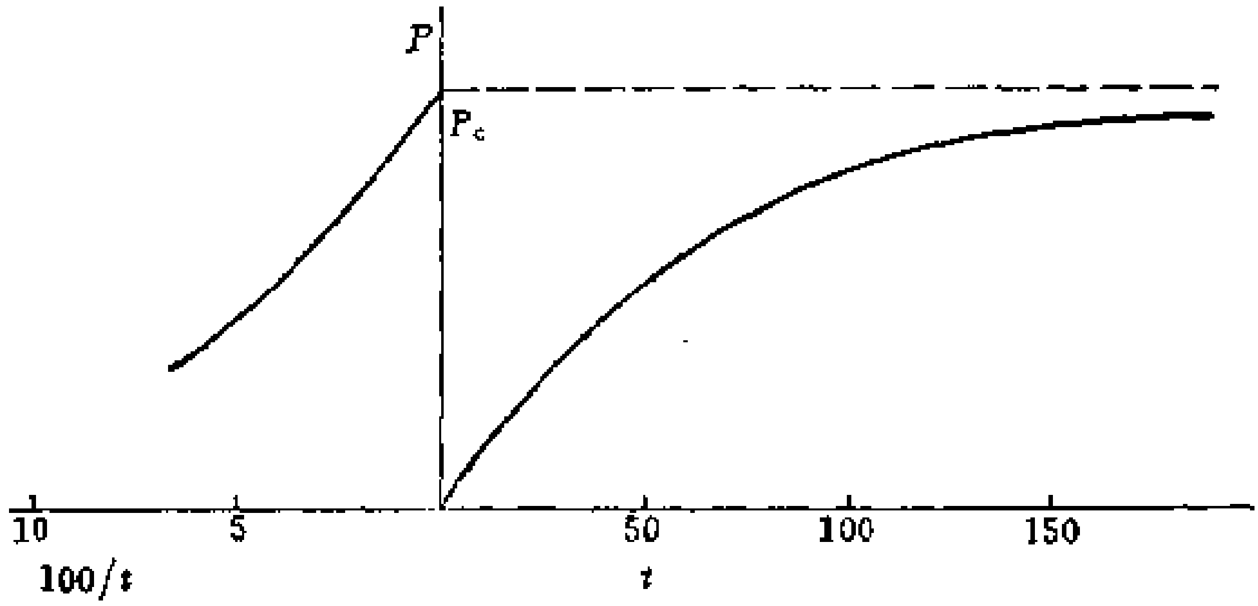


图28-3 P-t 图

如在原理部分所述，经过 t 时间后，在小盘上沉降的固体粒子重量 P 可分为 2 部分：大于和等于按(3)式求的直径的粒子完全沉降，比此直径小的粒子则部分沉降，这两部分分别以 S 和 q 表示，本实验数据不用画图作切线处理，而用下面的简便方法求 S。

① 前后两次读数时间相差$\sqrt{2}$倍，即

$$t_r=\sqrt{2}\,t_{r-1},\quad t_{r+1}=2t_{r-1}$$

对应于 t_r 的 d_r 值可由(3)式求出，即经过 t_r 后大于 d_r 的粒子皆已完全沉降。

② 完全沉降部分的重量 S_r 为

$$S_r=2P_{r-1}-P_{r+1}$$

大于 d_r 的颗粒在样品总量 P_c 中占的百分比为

$$S\%(d\geqslant d_r)=\frac{S_r}{P_c}\times 100=\frac{2P_{r-1}-P_{r+1}}{P_c}\times 100$$

③ 对于其它任一时间都可求出相应于某 d 值的百分含量。将计算结果列于前表中。

4．作积分分布曲线和微分分布曲线

① 积分分布曲线。根据表中数据，以颗粒直径(μm)为横坐标，直径大于该值的粒子占的百分含量S为纵坐标，作图即为积分分布曲线。从此曲线可求得在一直径范围内之百分含量。如d_1至d_2内之含量为S_1-S_2。

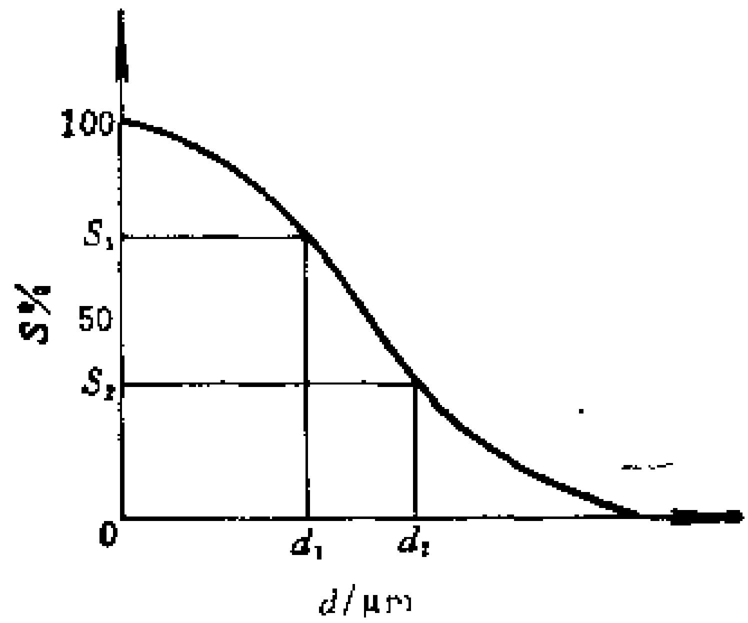


图28-4　积分分布图

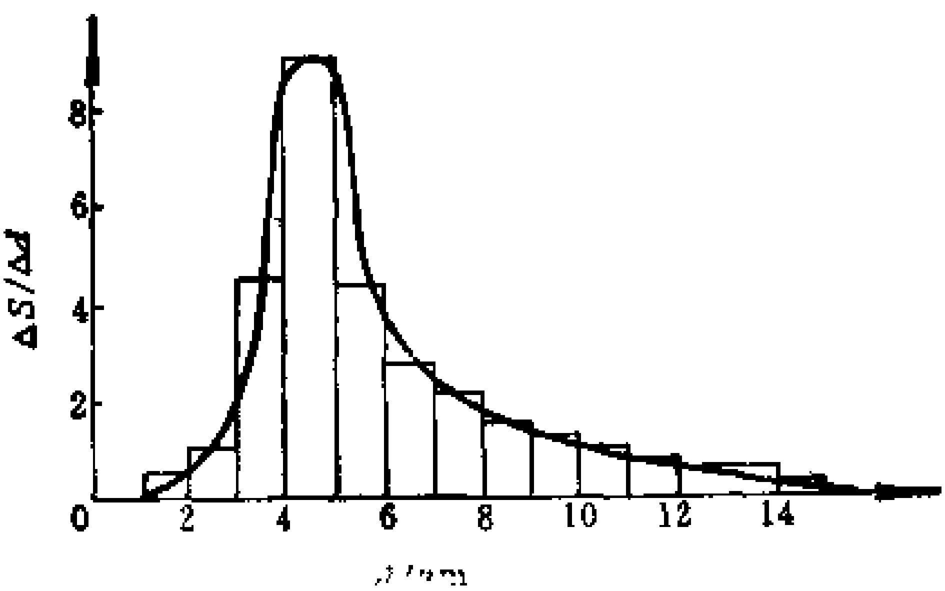


图28-5　微分分布图

② 微分分布曲线。以粒子直径为横坐标，分布函数dS/dd为纵坐标作图为微分分布曲线。d_1d_2间曲线下之面积与曲线下总面积之比表示直径在d_1到d_2之间的粒子所占的相对含量。曲线峰值所处之d值是样品中含量最多的粒子直径值（图28-5）。

微分分布曲线求法．从积分分布曲线求 $\Delta S/\Delta d$ 列入下表，本实验 Δd 取 2μm。显然，Δd 越小，则 $\Delta S/\Delta d$ 越接近于 dS/dd。

直径范围	ΔS	Δd	$\Delta S/\Delta d$
0—2μm			
2—4μm			
⋮			

作 $\Delta S/\Delta d$ 对 d 之曲线即微分分布曲线。

【参考资料】

[1] 周祖康，顾惕人，马季铭，"胶体化学基础"，北京大学出版社(1987)。

[2] Путилова, И.Н., "Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии", Высшая школа, Москва (1961).

[3] Donoghue, J.K., Brit. *J.Appl. Phys.*, 7, 333 (1956).

实验29　光学显微镜与电子显微镜法测定胶体粒子大小与分布

【实验目的】

光学显微镜与透射电子显微镜法测定胶体粒子大小具有直观、方便的优点。通过本实验，重点学习样品制备技术和胶体粒子大小分布曲线的处理方法。

【基本原理】

人们使用光学显微镜已有三百多年的历史，利用它看到了过去所看不到的许多微小生物和构成生物的基本单元——细胞，使人们对自然界的认识有了一个很大的飞跃。胶体化学家利用光学显微镜观察胶体粒子的大小与形状，在暗视野的条件下观察质点的布朗运动。

光学显微镜主要由物镜和目镜组成(图29-1)。如果物体放在物镜透镜1倍焦距到2倍焦距之间的某一位置，则在透镜的另一侧得到一个倒立的比原物体大的实像，若此实像正好在目镜的焦距之内，则在透镜的同侧形成一个放大的正立着的虚像，通过显微镜的调焦装置，可使这个虚像聚焦于人的眼睛的视网膜上。这样，物体经过了2次放大，所以一般光学显微镜的放大倍数等于物镜与目镜放大倍数的乘积，最大放大倍数约1500倍。

由于光的衍射妨碍了显微镜分辨本领的进一步提高，这种衍射现象是由光的波动本性所决定的。显微镜的分辨本领可用下式表示

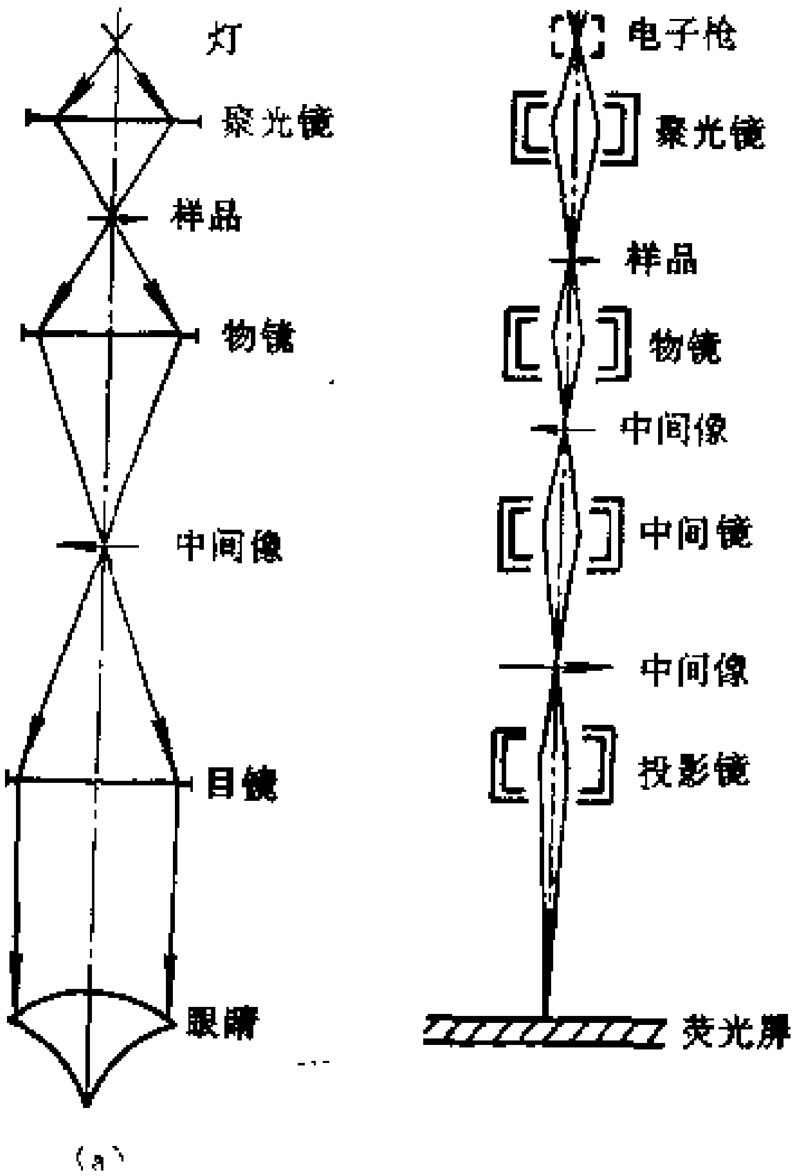


图29-1 光学显微镜与电子显微镜光路示意图
(a) 光学显微镜 (b) 电子显微镜

$$d=\frac{0.61\lambda}{n\sin\alpha} \tag{1}$$

式中：λ 为波长，n 为物镜与物体之间的介质的折射率，α 为进入物镜光束的半张角。为提高分辨率，即减小 d，就得加大 $n\sin\alpha$ 或减小 λ。通常宽光束 $\alpha=70°$，空气的 $n=1$，干燥物镜的 $n\sin\alpha$ 总是小于1。采用浸没系统，在物体和物镜的前透镜之间滴入有大的折射率 n 的某种液体，如香柏油 ($n=1.51$)，可使 $n\sin\alpha$ 增大为1.42，这时，$\lambda\simeq500$nm，其分辨率 d 为

$$d=\frac{0.61\times500}{1.42}\simeq215\text{nm}$$

通常白光光源的波长为400－800nm，如改为紫外光，其波长比可见光的平均波长约短1倍，相应的分辨率可提高1倍，再要提高就受到波长的限制。

随着生产的不断发展，电子波和电磁场的聚焦、放大性能的发现，为发展电子显微镜提供了有利的条件。

电子与光一样，具有波动和粒子两重性。电子显微镜中的电子束相当于光学显微镜的照明光线，它是一种波动的电子流，用来加速电子流的电压越高，所得到的波长就越短，它们之间符合下述关系

$$\lambda=\frac{1.225}{\sqrt{V}}\quad(\mathrm{nm}) \tag{2}$$

式中：V为加速电压（V）。当V为50、100和200kV时，经相对论修正后，电子束的波长分别为5.3×10^{-3}、3.7×10^{-3}和2.5×10^{-3}nm，这些数值比日光的波长缩小10^5倍，因此，电子显微镜的分辨率大大提高，其理论值约为0.2—0.3nm。目前电镜产品实际上已达到这个理论值。

电子显微镜中关键的光学部件为磁透镜（图29-1）。由它构成的物镜、中间镜、投影镜都对电子束有聚焦作用，如同玻璃的光学透镜对于光线具有聚焦作用一样。经过多次放大，其放大倍数为$M_{总}=M_{物}\times M_{中}\times M_{投}$，可达100万倍。为工作方便，可在1000—100万倍间连续变化。

利用光学显微镜与透射电镜测定胶体粒子大小通常被认为是标准的方法，关键是得到清晰的不失真的图像及对图像进行处理。由于悬浮液的胶体粒子为固体，成像时反差大，粒子又粗，只要分散均匀、浓度合适，得到清晰的图像并不困难。对于乳状液粒子直径大于0.2μm的样品，可用光学显微镜直接观察，染色有利于提高反差，如需定量测定大小分布，可拍照。乳液粒子直径小于0.2μm时，只能用电子显微镜测定。在制样过程中，液滴易发生变形与聚集，电镜工作时（抽真空），液滴可能挥发，使

乳液粒子因存在条件与状态发生变化而失真；液珠为无色透明者，反差小，成像不易清晰，特别当分散介质含有明胶，在制样干燥时形成薄膜，更分辨不清液珠（图29-2a）。我们将生物体系电镜样品常用的固定与染色技术运用于乳液样品的制备上，使变形改善，反差提高。

生物体系制成电镜样品时，常用化学固定剂或冷冻、干燥等物理方法迅速杀死细胞，尽可能使细胞中各种细胞器以及大分子

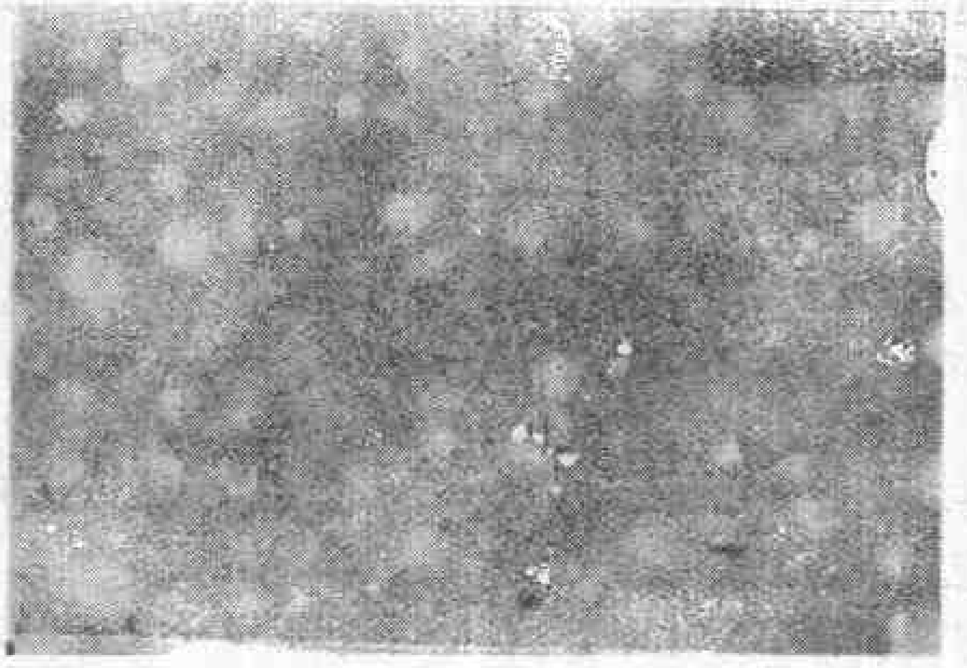


图29-2a 乳液粒子（10000倍）

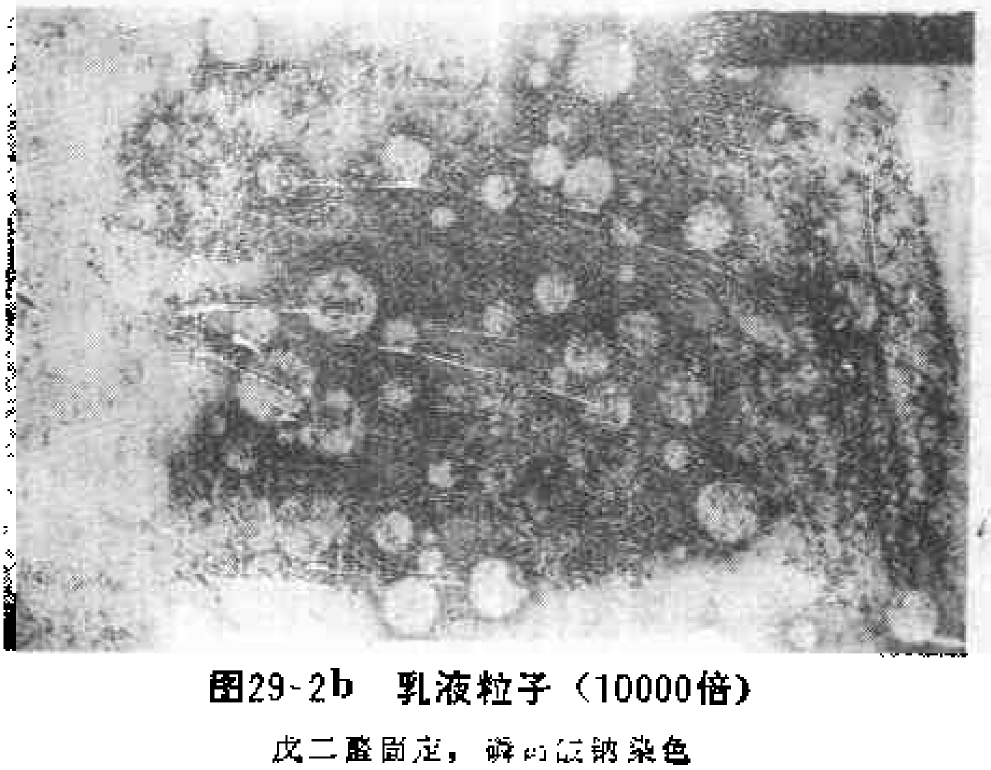


图29-2b 乳液粒子（10000倍）

戊二醛固定，磷钨酸钠染色

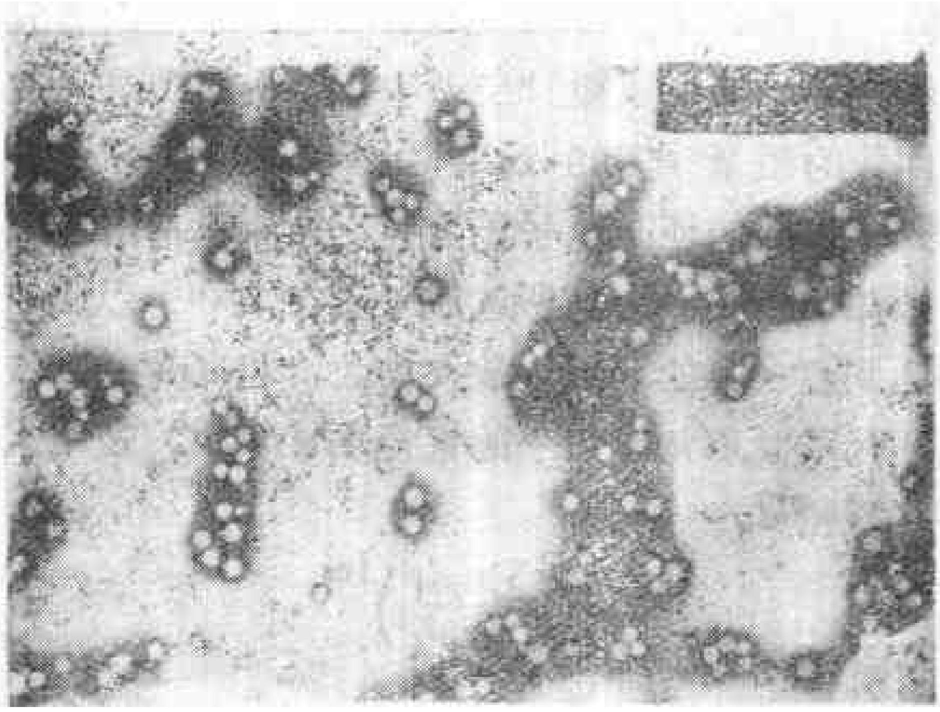


图29-2c 高分子胶乳（24000倍）
磷钨酸钠染色

保持生物状态的结构，并牢固地固定在它们原来所在的位置上。常用的化学固定剂有四氧化锇、醛类、高锰酸钾与重铬酸钾等，它们能使蛋白质交联成稳定的凝胶，使蛋白质分子的结构在制样过程中不发生明显的变化。我们选用戊二醛为固定剂，将分散介质中含有明胶的乳状液样品进行固定，大大改善了变形（图 29-2b）。

电镜图像的形成涉及电子的吸收、干涉、衍射和散射等 4 种物理过程，其中散射效应是最重要的成像因素。为提高样品反差，增加图像的清晰度，生物制样时往往用重金属化合物染色。常用的铀、铅、锇、钨等重金属盐类，它们具有较强的电子散射能力，当样品浸染后，不同结构成分上吸附有不同数量的重金属原子，结合重金属较多的区域，具有较强的电子散射能力，在电镜下呈现为电子致密的黑色；结合重金属较少的区域，电子散射能力较弱，颜色较浅，这样大大提高了图像的清晰度。在乳状液制样时，我们用磷钨酸钠进行负染色，它溶于水相，不溶于油相，因此对于 O/W 型的乳液， 成像时是电子致密的灰黑色背景中反衬出低

电子密度的、白色的乳液粒子（图29-2b）。对于丙烯酸类胶乳，由于粒径小于 0.1μm，成像时反差也小，应用负染色技术后，同样提高了图像的质量（图29-2c）。

不论光学显微镜还是电子显微镜，照相时都应选取有代表性的部位。为减少实验误差，所选粒子应在 300 个以上，也可以多照几张相达到这一目的。记下放大倍数，将底片冲洗（或放大）成正片，用尺子量取每个粒子的直径供计算用。按下式计算粒子的重量平均直径 $\bar{d}_w$

$$\bar{d}_w=\left(\frac{\sum n_i d_i^6}{\sum n_i d_i^3}\right)^{1/3} \tag{3}$$

式中：d_i 是 i 级分的质点直径，n_i 是 i 级分的质点数。当采用重量平均计算大小分布时，用 $m_i=\frac{1}{6}\pi\rho d_i^3$ 计算直径为 d_i 的粒子质量，ρ 为粒子的密度，则 i 级分的重量 $w_i=n_i m_i$，粒子的总重量 $W=\sum w_i$，$F_i=w_i/\sum w_i$ 为质点重量中级分 i 占的重量分数。以 d 为横坐标，$F\%$ 为纵坐标可得该样品的粒子大小分布的微分曲线。

也可按下式计算数均直径 $\bar{d}_n$

$$\bar{d}_n=\frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}=\sum f_i d_i \tag{4}$$

式中：d_i、n_i 的意义与式(3)相同。$f_i=n_i/\sum n_i$ 是粒子大小为 d_i 的质点在质点总数中占的分数。以 d 为横坐标，$F\%$ 为纵坐标，可得该样品粒子大小数均分布的微分曲线。

【仪器药品】

电子显微镜（校电镜室使用），光学显微镜，洗相及放大设备，3#或4#照相放大纸，物镜标尺，目镜标尺，载玻片，盖玻片，电镜铜网，电镜样品盒，小镊子，坐标纸，透明厘米尺。

25ml 烧杯，25ml 试剂瓶，15ml 试管，滴管。

乙醇，品红，戊二醛，磷钨酸，氢氧化钠。

【实验步骤】

1．乳液样品的制备

按实验27制备乳状液，贮存于冰箱中成冻状。取乳液胶冻0.1g，加入5ml水，低于40℃时溶化成均匀的乳状液。

2．利用光学显微镜定性测定

① 光学显微镜的准备。按说明书或实验39附录对正显微镜光轴。选择合适放大倍数的目镜（本实验用15倍）。在目镜筒中放入市售目镜标尺（或称目镜测微尺），用标准物镜标尺(或称镜台测微尺）校准目镜标尺的倍数。这种物镜标尺的中央有一小圆圈，圈内有一小尺，其刻度为每格0.01mm，即每格10μm，选用100倍的油浸物镜，在标尺上滴一滴香柏油，将镜筒慢慢放下，使物镜通过香柏油与物镜标尺刚接触（注意要轻，切勿将物镜碰坏!），用细调旋扭将镜筒慢慢上移调焦，直到看清刻度为止。在目镜视野刻度范围内对准物镜标尺的刻度，使两标尺取向平行、重叠，且两尺的零点对齐，如物镜刻度10格对准目镜刻度100格，用目镜刻度的格数去除物镜标尺的真实长度

$$100\mu m/100格=1\mu m/格$$

即使用15倍目镜和100倍物镜时，目镜标尺的每格代表1μm的真实长度。

② 乳液样品的染色与测定。上述配好的乳液可直接在显微镜下观察，为提高反差可先染色。在试管中倒入少量乳液，向其中滴加几滴品红乙醇溶液（或甲基蓝水溶液），摇匀即可。

用细滴管滴1滴乳液在载玻片上，加上盖玻片，滴上香柏油，在光学显微镜上观察，这时利用目镜刻度可直接测出乳液粒子大小。乳液粒子往往是多分散的，直接观察只能定性知道其大小范围，作定量计算应照相。本实验拟用电镜照片作定量计算，用光学显微镜定性观察，所得结果进行对比。

测完后请用镜头纸蘸少许二甲苯，将镜头上的香柏油擦净，

千万注意动作要轻，以防损坏镜头。

3. 电子显微镜的测定

一般实验室不具备独立拥有电子显微镜的条件，可在校电镜室或测试中心测定。

(1) 电镜样品的准备。

●用市售的铜网按常规方法在它上面做成 Formvar 膜，即聚乙烯醇缩甲醛的 0.3%二氯乙烷溶液在铜网上的支持膜。我们直接从校电镜室取已做好支持膜的铜网使用。

●剪一小块带有铜网的滤纸（做好支持膜的铜网不要从滤纸上取下），用细滴管吸取乳液，让液滴自然地掉落在有支持膜的铜网上，自然干燥。

●用细滴管吸取戊二醛溶液，滴 1 滴在液珠上，趁上述液珠尚未干燥时进行固定。市售戊二醛一般为25%或23.9%的水溶液。

●配制 0.5—2%的磷钨酸水溶液 10ml，用 $1mol \cdot l^{-1}$ 的 NaOH 溶液将 pH 调至 6.4—7.0，倒入试剂瓶备用。用细滴管吸取此溶液，滴在已固定的乳液样品上，在试样将干燥而未完全干燥时进行染色，效果最佳。

② 测定。上述经固定、染色后的样品完全干燥后，用小镊子从滤纸上取下铜网，放入样品盒，带到电镜室测定。选取有代表性的几个部位照相，记下所使用的放大倍数及底片号。

【结果处理】

1. 在暗室将底片洗相得正片。为计算方便，洗相时应放大。将透明厘米尺同时曝光、放大、洗相，以便测定洗相时的放大倍数。

2. 列表统计不同直径的粒子个数。

3. 按公式（3）和（4）分别计算 $\bar{d}_w$ 和 $\bar{d}_n$，与实验（27）浊度法结果进行比较。分别制作重均与数均分布曲线。

【参考资料】

[1] 朱丽霞，程乃乾，高信曾编著，"生物学中的电子显微镜技术"，北京大学出版社（1983）.

[2] Marshall, A.G., "Biophysical Chemistry", John Wiley & Sons, New York (1978).

实验30 光散射法测定胶束的聚集数

【实验目的】

光散射法是测定大分子分子量最重要的方法之一，在胶体化学中常用它测定胶体质点的质点量。本实验利用此法测定溴化十四烷基吡啶在 0.02mol•l^{-1} NaBr 水溶液中形成胶束的聚集数，从而进一步掌握其原理与实验技术。

【基本原理】

当一束光通过透明介质时，在入射光方向以外的各个方向也能观察到光强的现象称之为光散射。

根据 Rayleigh 散射理论，若一球形质点的大小比波长小得多$\left(<\frac{1}{15}-\frac{1}{10}\right)$，且在入射光照射时不发生光的吸收，则散射光强可用下面的公式表示

$$\frac{i_{(r,\theta)}}{I_0}=\frac{8\pi^4\alpha^2}{r^2\lambda^4}(1+\cos^2\theta) \tag{1}$$

式中：I_0 为入射光强，$i_{(r,\theta)}$为散射光强，θ 为入射方向与观察方向之间的夹角，α 为散射质点的极化率，λ 为入射光在介质中的波长，r 为观察者离散射点的距离。

对于稀溶胶，其质点间的距离很大，散射光互不干涉，单位散射体积的散射光强应为体积中各散射质点散射光强之加和，则公式可写成

$$\frac{i_\theta}{I_0}=\frac{8\pi^4\alpha^2}{r^2\lambda^4}N_0(1+\cos^2\theta) \tag{2}$$

N_0 为单位散射体积中质点数。若质点的极化率 α 用折光指数 n

表示，式(2) 就成为

$$i=\frac{9\pi^2}{2r^2\lambda^4}\left(\frac{n_1^2-n_0^2}{n_1^2+2n_0^2}\right)^2 v^2 N_0(1+\cos^2\theta) \tag{3}$$

式中：n_1 与 n_0 分别是质点和介质的折光指数，v 是质点的体积。这就是 Rayleigh 溶胶散射公式，测得散射光强即可得到质点大小的信息，经过物理量间的变换，还可测定溶胶的浓度及胶体质点的质点量。

对于稀的溶液，散射光强的公式

$$\frac{i_\theta}{I_0}=\frac{2\pi^2 n_0^2(\mathrm{d}\,n/\mathrm{d}\,c)^2(1+\cos^2\theta)}{\lambda_0^4 r^2 N_0}cM \tag{4}$$

定义

$$R_\theta=\frac{i_\theta}{I_0}\cdot\frac{r^2}{1+\cos^2\theta} \tag{5}$$

$$K=\frac{2\pi^2 n_0^2(\mathrm{d}\,n/\mathrm{d}\,c)^2}{N_0\lambda_0^4} \tag{6}$$

代入式(4)，得

$$R_\theta=KcM \tag{7}$$

式中：R_θ 为瑞利比，K 为光学常数，λ_0 为入射光在真空中的波长，c 为溶液浓度，M 为分子量，$\mathrm{d}\,n/\mathrm{d}\,c$ 值由示差折光仪测得。对于理想溶液，公式(7) 变为

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M} \tag{8}$$

对于非理想溶液，公式(7) 变为

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M}+2A_2c \tag{9}$$

从光散射法测溶液的散射光强，作 $\frac{Kc}{R_\theta}$ $-c$ 图，从 $c=0$ 时的截距可得散射质点的分子量M，从直线的斜率得第二维利系数 A_2。A_2 的值代表质点间和质点与溶剂分子间相互作用的一种量度。

以上的讨论只适用于小质点、稀溶液的情形。对于大质点，

由于质点内有好多个散射中心，必须考虑同一质点中不同散射中心发射的散射分波之间的内干涉。内干涉引起前向散射大于后向散射，实际测得的散射光减弱，必须加一校正因子 $P(\theta)$。$P(\theta)$ 称为散射函数，反映了内干涉的程度，其值≤1。溶液浓度大了，还要考虑质点间的外干涉，因此大质点溶液的散射公式

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{P(\theta)}\left(\frac{1}{M}+2A_2c\right) \tag{10}$$

其中
$$P(\theta)=1-\frac{16\pi^2R_g^2}{3\lambda^2}\cdot\sin^2\frac{\theta}{2}+\cdots\cdots$$

将它代入式(10)，得

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{1-(16\pi^2R_g^2/3\lambda^2)\cdot\sin^2\dfrac{\theta}{2}}\cdot\left(\frac{1}{M}+2A_2c\right)$$

$$\simeq\left(1+\frac{16\pi^2R_g^2\sin^2\dfrac{\theta}{2}}{3\lambda^2}\right)\left(\frac{1}{M}+2A_2c\right) \tag{11}$$

式(11)即为光散射法测定大质点分子量的基本公式。当 $c\to0$、$\theta\to0$ 时，(11)式变为

$$\left(\frac{Kc}{R_\theta}\right)_{c\to0,\ \theta\to0}=\frac{1}{M} \tag{12}$$

由此得到大质点的分子量是既消除了内干涉，又消除外干涉的结果。对于多分散的样品测得的为重均分子量 $\bar{M}_w$。

【仪器药品】

光电光散射光度计*(日本島津 PG-21 型)，散射池，特制玻

* 当前国际上与国内都有小角光散射仪的商品，它在 3—7° 散射角作测量。样品用量小，极易过滤；特别适合于大质点的样品，不必作角度外推，为大分子分子量的测定提供了极大的方便。

璃加样器，散射池淋洗器，微孔过滤膜及加压过滤装置。

50ml 容量瓶，50ml 具塞锥形瓶。

溴化十四烷基吡啶，溴化钠，重蒸水。

【实验步骤】

1. 光电光散射光度计

PG-21 型光散射光度计的示意图如（图 30-1）。它由汞灯光源发出入射光，经过单色滤光片，有 436nm 及 546nm 两个波长。散射光经光电倍增管从检流计读数测得。可以测定 30—150°之间的散射光强，在 0°时测透射光强。光路上装有不同透光率的

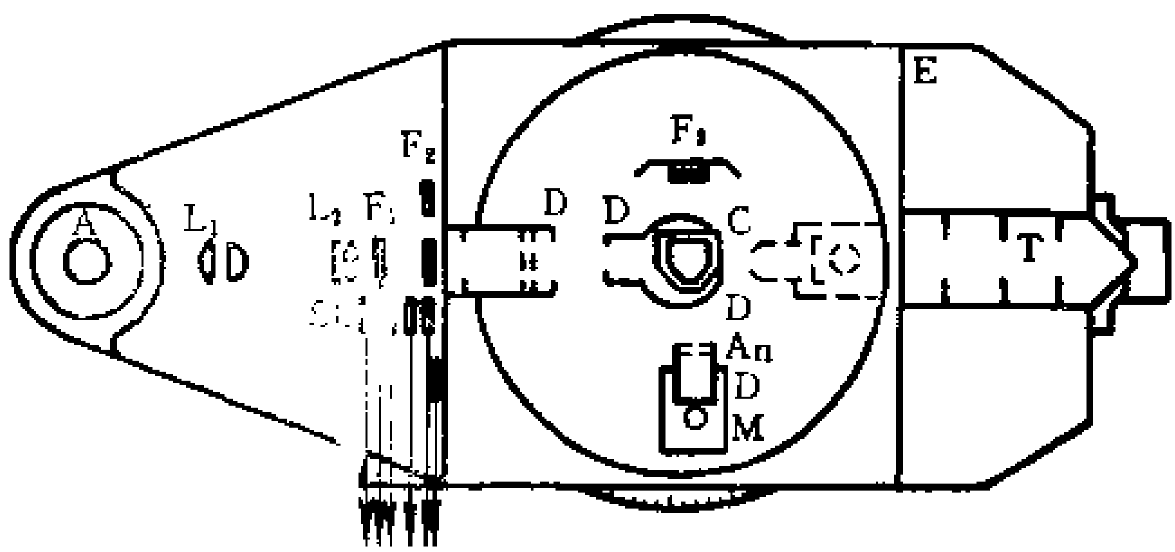


图 30-1 PG-21 型光散射光度计示意图

A—光源 F₁—中性滤光片 M—光电倍增管
L₁—聚光镜 F₂—单色滤光片 Aₙ—分析器
L₂—准直透镜 F₃—工作标准 T—光阱
Sh—快门 D—光阑 E—工作电源
C—样品池

中性滤光片，针对不同体系可选择使用，使检流计读数在仪器量程范围内。样品池装有恒温系统及磁搅拌器。

2. 待测溶液的配制及容器、溶液的除尘

用天平称取 1g 溴化十四烷基吡啶(简称为TPB)。在容量瓶中以0.02mol·l^{-1} NaBr 水溶液作溶剂配置成 50ml 的溶液，此溶液浓度约为 20mg·ml^{-1}。

对于光散射实验而言，至关重要的是所用样品必须严格除尘，达到光学清洁度的要求，特别对于表面活性剂水体系除尘更为重要。先用5#玻璃砂漏斗分别粗滤 $0.02mol \cdot l^{-1}$ NaBr 水溶液及 TPB-$0.02mol \cdot l^{-1}$NaBr 溶液，再经微孔过滤膜（孔径 0.22μm）过滤2—3次，过滤要慢，使滤液沿瓶壁流下，滤液经激光束检查无灰尘亮点时为合格。若无此设备可测定 45°与 135°的散射光，若不对称系数 $z_{45°}/z_{135°}$ 在 1.02 以下为合格。

样品池及接收滤液的锥形瓶必须先经淋洗，装置见（图30-2）。将洗净烘干的容器放在丙酮淋洗器内，用丙酮蒸汽淋洗20分钟，取出时用铝箔包好免得进尘，使用时小心打开。

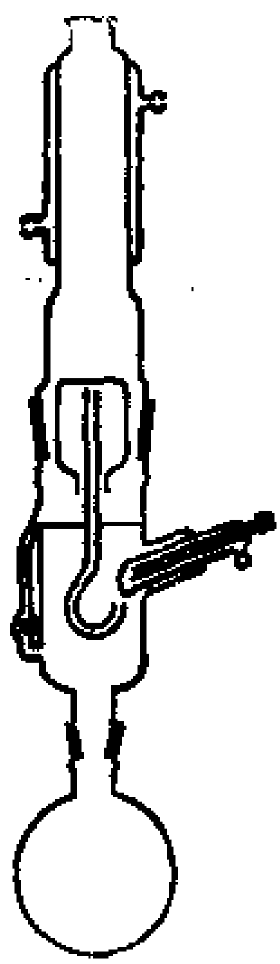


图30-2 淋洗装置简图

3. 光散射的测定

使用前必须仔细阅读光散射仪的有关说明，严格按操作规程进行实验。

① 仪器常数的测定。本实验采用玻璃块法测定光散射仪的仪器常数。将标准玻璃块放在散射池的底座上，测量玻璃块在

90°、0°的散射强度，由检流计读数 G_{90}、G_0 表示。

仪器常数 $\phi = R_{90(\text{玻璃})}/(G_{90}/G_0)$，光波波长 $\lambda = 436\text{nm}$ 时，$R_{90(\text{玻璃})} = 50.1 \times 10^{-6}\text{cm}^{-1}$。

② 待测溶液散射强度的测定。先称取空样品池的重量，然后从微孔过滤膜将溶剂（0.02mol·l⁻¹NaBr）滤入样品池约25ml，称重即可知溶剂重。这时将样品池放入光散射仪中，由仪器在45°、135°测量，如不对称系数 $z_{45/135}$ 小于1.02，表明光学清洁度合乎要求，方能进行下面的测量。在90°与0°测量溶剂的散射强度为 G_{90}^0 与 G_0^0，同时记下相应的中性滤光片的透过率 F。接着进行不同浓度溶液的测量，采用依次向样品池中加入浓溶液，称重的办法。将除尘合格的浓度为 $20\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 的 TPB-$0.02\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaBr 溶液，通过加压的办法向样品池中加入约1ml(第一个点的浓度应小于 TPB-$0.02\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ NaBr 溶液的cmc值)，称重，经换算可知样品池中溶液的浓度，在90°与0°测量浓度为 c_1 时的散射强度 $G_{90}^{c_1}$ 与 $G_0^{c_1}$。重复上述操作，以后每次加入原配溶液5ml左右，其浓度分别为 c_2、c_3……c_6，测散射强度 G_{90}^c 与 G_0^c，并记录每一浓度时的 F 值。

【结果处理】

1. 列表记录数据

样品名称：____ 原配溶液浓度：____ 溶剂重：____

溶剂读数 G_{90}^0/F：____ G_0^0/F：____

仪器常数 ϕ：____ 实验温度：____

编号	1	2	3	4	5	6
加入溶液重						
浓度/(mg·ml⁻¹)						
检流计读数 G_{90}^c/F						
G_0^c/F						

2. R_{90}的计算与作R_{90}-c图

从检流计读数G_{90}计算R_{90}，需考虑仪器常数ϕ和中性滤光片的透过率F。从公式(5)知，90°时的R_θ

$$R_{90}=\frac{i_{90}r^2}{I_0}$$

即

$$R_{90}=\frac{\phi G_{90}/F_{90}}{G_0/F_0} \tag{13}$$

为得到溶液中溶质的R_θ，必须从溶液的R_θ中扣除溶剂的R_θ，溶质的R_{90}

$$R_{90}=\phi\left(\frac{G_{90}^c/F_{90}^c}{G_0^c/F_0^c}-\frac{G_{90}^0/F_{90}^0}{G_0^0/F_0^0}\right) \tag{14}$$

对应于每一浓度都可求得它的R_{90}值，作R_{90}-c图。

3. 计算胶束的聚集数

① 计算光学常数K。示差折光仪测得TPB-0.02mol·l^{-1} NaBr体系的dn/dc值为0.173ml·g^{-1}($\lambda=436$nm，30℃)，代入公式(6)即可求得K值。

② 作Debye图。将每一浓度的R_{90}代入公式(9)，并以Kc/R_{90}对c作图，即为Debye图。本实验通过Debye图计算胶束的聚集数，必须考虑胶束散射光的贡献，因此要从测得的溶质的散射光强将表面活性剂单体的贡献扣除，单体的贡献用浓度小于cmc时的散射光强代表（实验中c_1的数据）。这样，公式(9)变为

$$\frac{K(c-\mathrm{cmc})}{R_{90}-R_{\mathrm{cmc}}}=\frac{1}{M}+2A_2(c-\mathrm{cmc}) \tag{15}$$

利用公式(15)作Debye图。

③ 计算胶束的聚集数N_w与第二维利系数A_2。由Debye图的直线相交于纵轴的截距，即可求得胶束的分子量M，M值除以单体的分子量即为胶束的聚集数N_w。从图的斜率可求得A_2。

【参考资料】

[1] 周祖康、顾惕人、马季铭编著，“胶体化学基础”，北京大学出版社(1987)。

[2] Hiemenz, P.C.著，周祖康，马季铭译，“胶体与表面化学原理”，北京大学出版社 (1986)。

[3] 島津PG-21型光散射仪说明书。

实验31　光子相关谱（动态光散射）测定硅溶胶的扩散系数和平均流体力学半径

【实验目的】

光子相关谱（动态光散射）是国际上70年代初新兴的方法，能快速、准确地测定溶液中大分子或胶体质点的平动扩散系数，从而得知其大小或流体力学半径。通过本实验掌握基本原理及有关的实验技术。

【基本原理】

本实验介绍的新技术是测量由于质点布朗运动引起散射质点辐射次波的频率展宽或散射光强的涨落。这种展宽或涨落的程度与质点的运动状况有关，因此这种测量可提供质点运动状况的重要信息，如能获得质点的平动与转动扩散系数等物理量，也能反映柔性大分子的内部运动状况等。经典光散射（静态光散射）测量的是散射光强的平均值，研究体系的平衡性质。与之对应，人们将上述能了解质点动态性质的技术称为动态光散射。衡量散射光强涨落过程用光强相关函数，这是动态光散射的一种重要方法，故又称光子相关谱法。下面简单介绍有关原理。

在实验30中，我们应用的光散射技术是属于弹性散射的范围，即散射光与入射光的频率相同。实际上，质点不停地作布朗运动；由于Doppler效应，对处于静止参考系中的观察者来说，运动着的质点的散射光频率与入射光频率相比，要发生频移，其

频移的大小与质点的运动速度有关，质点的运动有快有慢，故频移有个分布范围。结果是散射光波将以入射光频率 ω_0 为中心而展宽，如图31-1所示。展宽的程度用半高半宽表示，简称线宽Γ，它和描述质点布朗运动强度的平动扩散系数D成比例

$$\Gamma = DK^2 \qquad (1)$$

式中：K是散射矢量，其值为$(4\pi n/\lambda_0)\sin(\theta/2)$；$\lambda_0$为入射光在真空中的波长；$n$为介质的折光指数；$\theta$为散射角。如从实验测得线宽$\Gamma$，即可求出扩散系数$D$值。

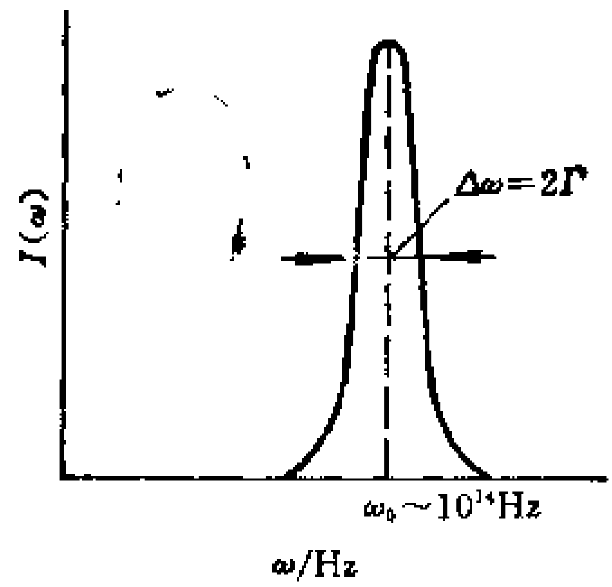


图31-1　质点运动引起散射光的频率展宽

由于质点的运动速度比光速慢得多，质点散射光的频移幅度很小，一般而言，在大分子和胶体粒子范围内，由于布朗运动而展宽的线宽约10^2—10^4 Hz左右，与入射光原场频率6×10^{14}Hz相比确实很小，远远小于单色仪或高精度干涉仪的分辨极限，只有当单色性很好的激光束问世以后，利用拍频技术（如频谱分析仪），才能检出这种小幅度的频移。由此可知，本实验所讨论的光散射是准弹性散射。

我们也可以从散射光强涨落的角度来考察准弹性散射。以单分散的球形质点为例，质点不停地作布朗运动，散射体积中各散射点发出的次波，其位相关系随时间不断地变化，因此，在某处观察到的散射光强也随时间不断地涨落，这种变化是随机的（图

31-2)。如用自相关函数来表征随机过程两个不同时刻的状态间的联系，就有一定的规律性。这里引入光强时间相关函数，简称光强相关函数，用 $R_I(\tau)$表示，它的定义是，t 时刻的光强 $I(t)$ 和 $t+\tau$ 时刻的光强 $I(t+\tau)$ 的乘积对时间的平均值，它表征光强在 2 个不同时刻（相隔时间为 τ）的相关连程度。如 $\tau=0$，两者完全同位相；$\tau\neq0$时，位相改变；$\tau\to\infty$，两者完全不相关。

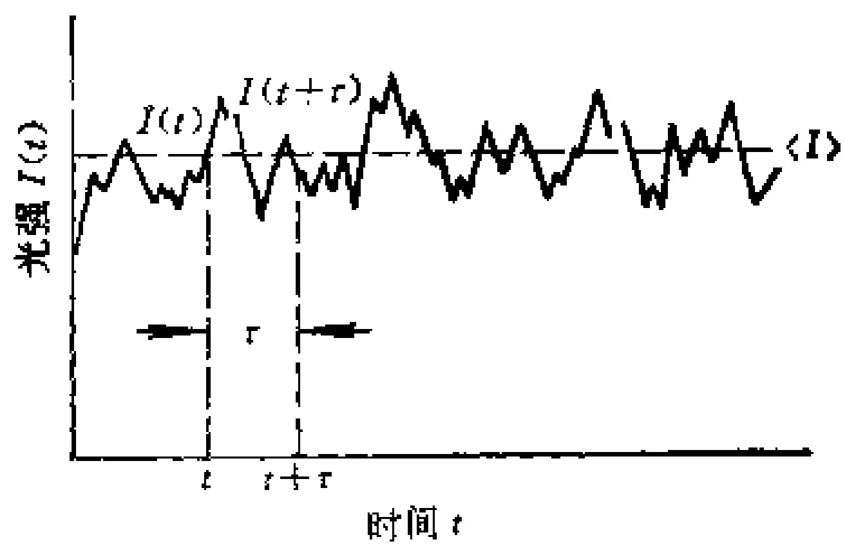


图31-2 散射光强随时间的涨落

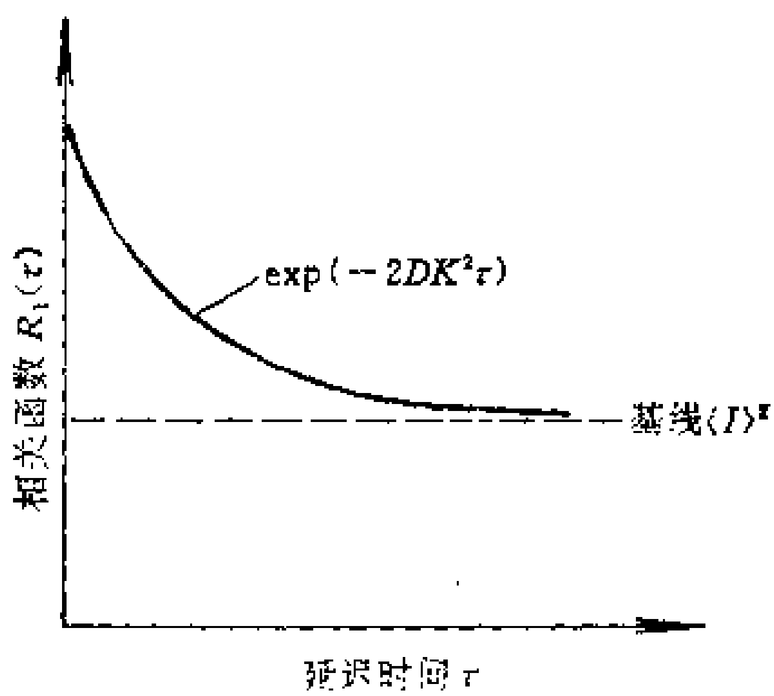


图31-3 散射光强涨落过程的相关函数

$R_I(\tau)$的数学表示式是

$$R_I(\tau)=\langle I(t)I(t+\tau)\rangle=\lim\frac{1}{T}\int_t^{t+T}I(t)I(t+\tau)\mathrm{d}t \qquad (2)$$

式中：τ 代表延迟时间，T 是观察时间的长短，< >代表时间平均值。

光强相关函数 $R_I(\tau)$随 τ 的变化符合单指数下降的规律，其衰减速度由该体系质点的布朗运动强弱所决定，是该体系的特征曲线（图31-3）。由参考资料[1,2]知，对单分散的稀溶胶或稀溶液而言（质点间无相互作用），归一化的散射光强相关函数$R_I(\tau)$随 τ 的衰减与质点的平动扩散系数 D 有以下关系

$$R_I(\tau)=1+\exp(-2DK^2\tau) \qquad (3)$$

实验上用光子相关仪可测得 $R_I(\tau)$，以 $\ln[R_I(\tau)-1]$对 τ 作图，所得直线的斜率是 $-2DK^2$。K 为散射矢量，由斜率即可求出质点的平动扩散系数 D。

由频谱分析仪或光子相关仪均可测得胶体质点的平动扩散系数 D，而且测频移和光强相关函数这二者是一对傅里叶变换，测得其中一个即可确定另一个。

实验测得平动扩散系数 D 后，运用 Stokes-Einstein 公式，即可求得单分散球形胶体质点的流体力学半径

$$R_h=kT/6\pi\eta D \qquad (4)$$

式中：k 为 Boltgmann 常数，η 为介质粘度，T 为实验温度（绝对温度）。如为多分散体系，用此法测得的流体力学半径具有 Z 均性质。

用光子相关谱法测定溶液中大分子或胶体质点的扩散系数和流体力学半径具有快速、精度高的优点。可测量范围为 nm—μm 级的质点，一般在2—3min 内即可完成，误差为 ±1%，并且不破坏不干扰体系原有状态。只是样品必须达到光学清洁度的要求，才能保证整个实验结果可靠。

【仪器药品】

自制光子相关谱仪，微孔过滤膜及过滤装置，样品管，50ml标准口具塞锥形瓶，5ml玻璃试管。

硅溶胶，正硅酸乙酯，95%乙醇，二次蒸馏水。

【实验步骤】

1．激光光散射谱仪

该仪器为我们实验室自己组装，其结构如图31-4所示。整个装置安装在1.2×2.4m的防震工作台上，用里面涂黑的框架罩住，以隔开室内照明光。

① 仪器简介

仪器由4部分组成：光源、聚焦光路、源量光路和信号处理系统。

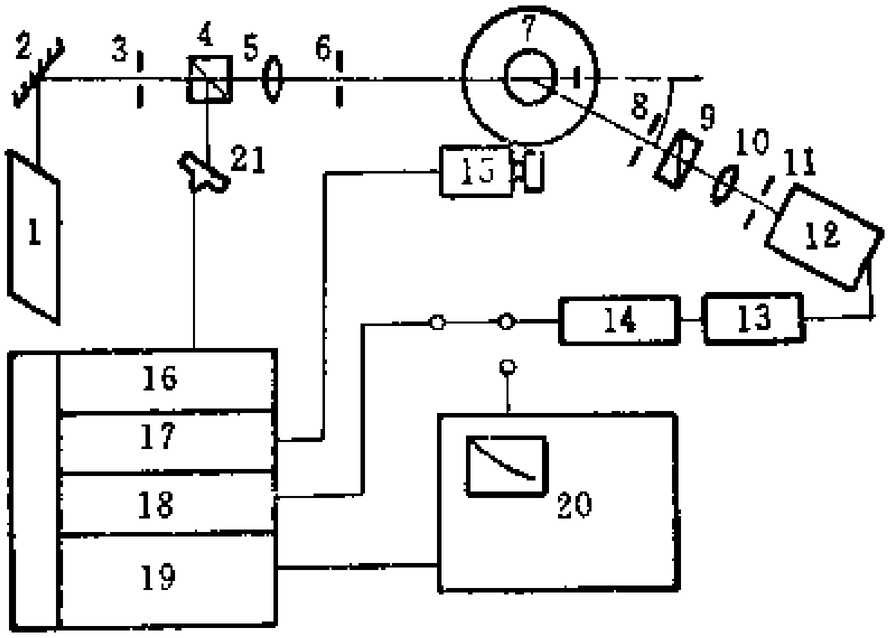


图31-4 激光光散射谱仪的结构示意图

1—激光器 2—平面镜 3,6,8,11—光阑孔 4—起偏器 5,10—透镜 7—散射池及恒温浴 9—检偏器 12—光电倍增管 13—放大器 14—甄别器 15—步进电机 16—数字电压表 17—脉冲序列发生器 18—计数器 19—计算机 20—数字相关仪 21—光电池

光源为氩离子激光器（美国 Spectra Physics 2000型），波长488或514.5nm，功率一般采用200mW左右，根据样品可调。

聚焦光路由示意图中1—6部件组成。自激光器发出的垂直偏振的单色光经平面镜2和光阑孔3进入起偏器4，这支入射主光束再经透镜5会聚于盛样品液的散射池的中心轴上，并从起偏器4分出少部分光以监测入射光强。使用时由于光路都已调好，绝对不许随意乱动各部件。为调节入射光的强弱，除可将激光器功率变动外，改动光阑孔3与6的尺寸也能达到目的。

测量光路由示意图中8—12部件组成，它安置在可转动的臂上。散射质点发出的散射光经光阑孔8和检偏器9再经透镜10会聚于光电倍增管12的阴极上以检测其强度。为保护光电倍增管这个核心部件，在它的前面装有快门，测量时根据需要可随时开关。这台仪器能检出的最大光子数为50万，如果超过此值，必须马上关闭快门，并将入射光减弱。测量时这部分光路上的任何部件不许随意乱动。

信息处理系统包括放大器13、甄别器14、计数器18、相关仪20和计算机19。光电倍增管阳极输出的信号经放大、甄别，进入计数器检测其光强，进入相关仪测量光强相关函数，二者可以平行操作。

这是一台大型精密仪器，每一部件都有特殊性能，使用前必须阅读有关说明书及按照实验室规定的操作规程进行，否则将造成不可弥补的损失。

② 主要性能

- 可在30—140°散射角范围内进行测量。
- 用光子计数器测得积分散射光强，即具有一般经典光散射仪的性能，可测量胶体质点与大分子的分子量等；用相关仪测量散射光强的时间相关函数，可得质点的扩散系数与流体力学半径。
- 样品池置于盛有硅油的玻璃筒中，此筒又放在可控

硅的铜套中，附有热电偶测温。实验可在室温至80℃进行，温度起伏在0.03℃以内。

●用计算机控制整个测量过程，并进行数据分析。

2. 硅溶胶的制备与样品的除尘

① 硅溶胶的制备

●配置浓度为0.01%的硅溶胶样品10ml待用。将美国Du Pont公司出品的Ludox HS的硅溶胶（浓度30%），用称重法逐渐冲稀，配成0.01%的硅溶胶。也可用市售商品，粒子大小为nm级的硅溶胶冲稀而得。

●正硅酸乙酯水解。如没有商品，可用北京化工厂出品的C·P级的正硅酸乙酯1ml或2ml，加入到50ml、95%的乙醇中，二者在烧杯中混合均匀，再边搅拌边滴加0.03mol·l^{-1}的NaOH溶液1ml，此时即得到比较均匀的硅溶胶，其粒子大小在10^{-6}—10^{-5}cm之间，取决于搅拌程度与滴加速度。此样品的介质为乙醇与水的混合溶液，测量时介质的粘度以乙醇的粘度作为近似。

② 样品的光学净化

●样品管先在实验30中图30-2的淋洗装置中经丙酮蒸汽淋洗20min，取出时马上加盖，待用。

如没有淋洗装置，可用经微孔过滤膜滤过的苯清洗样品管，洗完后包上铝箔（包得不要太严），放在烘箱中烘干，待用。

●硅溶胶样品的除尘用微孔过滤装置。先过滤重蒸馏水，将膜洗净，滤出的水在激光下检查无尘粒亮点时为合格。这时再过滤硅溶胶，用针筒取5ml样品，先滤掉约3ml，这时直接滤入样品管内（上面已除尘过的管子），约1ml即够，加盖。滤时要慢，一滴一滴沿管壁进入样品管，这时在激光下检查无尘粒亮点即为合格。

3. 光子相关谱的测量

必须仔细阅读实验室有关操作规程。将仪器的恒温系统、？

子记数器、光电倍增管等各部件打开，处于工作状态。

① 样品恒温

把样品池恒温系统调至25℃，将盛有除尘过的SiO_2溶胶的样品管放入硅油浴中恒温10min以上，这过程中要微调电阻箱，使温度控制在25℃±0.03℃。

② 扩散系数与流体力学半径的测量

● 打开步行电机的电源开关，将测量臂转至90°，打开快门，观察光子记数器的光子数，其值不许超过50万。如超过此值，马上关上快门，将氩离子激光器的入射光强度减弱或减小光阑，使光子数小于50万才可进行测量。

打开相关仪，选择合适的延迟时间，根据质点大小在10^{-4}—10^{-7}s之间，使经过相关仪累加后的总延迟时间为待测体系特征延迟时间的2—3倍，这时相关仪显示屏上的衰减曲线比较合适，测量结果最佳。待衰减曲线比较平滑时，相关仪运行暂停。

将相关仪贮存的结果，输入计算机进行运算，即可得扩散系数D值，再输入25℃时介质的粘度值，就可得流体力学半径R_h值。

微小地改变延迟时间，重复测定3次，取平均值。

● 依次在40°、60°、120°散射角重复上述操作，测得D及R_h值，加以比较。对于比波长小得多的质点，可以不考虑内干涉的影响，测得的结果基本无角度依赖性。

● 全部测量结果由计算机输出，经打印机打印。

【结果处理】

将测量结果整理列表。

样品名称：____

测量温度：____

介质粘度：____

次数 \ 角度 / 结果	30°		60°		90°		120°	
	$\frac{D}{m^2s^{-1}}$	$\frac{R_h}{nm}$	$\frac{D}{m^2s^{-1}}$	$\frac{R_h}{nm}$	$\frac{D}{m^2s^{-1}}$	$\frac{R_h}{nm}$	$\frac{D}{m^2s^{-1}}$	$\frac{R_h}{nm}$
1								
2								
3								
平均								

【参考资料】

[1] 周祖康、顾惕人、马季铭编著，"胶体化学基础"，北京大学出版社(1984)。

[2] 周祖康，化学通报，10，34 (1986)。

[3] B. Chu, "Laser Light Scattering", Academic Press, New York (1974).

[4] Berne, B. J. and Pecora, R., "Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics", Wiley, New York (1976).

实验32 渗透压法测定大分子化合物的分子量

【实验目的】

渗透压法是测定大分子数均分子量 M_n 的一个重要方法。在 10^4—10^6的分子量范围内可用此法作精确测定，并可得到关于大分子溶液热力学性质的一些基本数据。本实验采用毛细管型简易渗透计测定聚苯乙烯的分子量。

【基本原理】

用一个能使溶剂分子透过而不能使溶质分子透过的半透膜将纯溶剂和稀溶液（或稀溶液和浓溶液）隔开后，溶剂分子能从溶剂一边(或稀溶液一边)进入溶液一边(或浓溶液一边)，这种现象称为渗透。为阻止这种溶剂分子的渗透而在溶液上方所需施加的额外压力称为渗透压。渗透压常用 π 表示。

溶质分子量M和渗透压π之间的关系可用 van't Hoff 公式表示之

$$\frac{\pi}{c}=\frac{RT}{M} \tag{1}$$

式中：c 是溶液浓度，以 $kg\cdot m^{-3}$ 表示；M是溶质的分子量。由此可见，从渗透压π的测量可得溶质的分子量。

van't Hoff 公式仅适用于理想溶液。由于大分子溶液与理想溶液有很大的偏离，它的 π/c 值并非常数而随 c 值增加，常用比浓渗透压 π/c 对浓度的 Virial 展开式表示

$$\frac{\pi}{c}=RT\left(\frac{1}{M}-A_2c+A_3c^2+\cdots\cdots\right) \tag{2}$$

A_2、A_3 为第二、第三维里（Virial）系数（第一Virial 系数 $A_1 = 1/M$），它们表示大分子链段间和大分子与溶剂间的相互作用，即代表大分子溶液的非理想程度。

实验时，为了减小大分子溶液的非理想性对 π 的影响，一般在极稀溶液中进行，c^2 项以后可以忽略不计，于是

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2 c\right) \tag{3}$$

只要测定几个浓度下的渗透压 π，以 π/c 对 c 作图得一直线，外推到 $c \to 0$ 处的截距为 RT/M，即

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c \to 0} = \frac{RT}{M} \tag{4}$$

从而求得大分子的分子量 M，从直线的斜率求得 A_2。

进行渗透压的测量必须有渗透计，目前已有的渗透计不下几十种，其基本构造都是由半透膜组成渗透池，将溶液与溶剂隔开，将一对内径相同的毛细管分别插入溶液与溶剂中，待渗透平衡后，两支毛细管中液面的高度差代表渗透压的大小。

测定渗透压的方法有静法与动法两大类。静法即渗透平衡法，也就是将样品在恒温条件下静置一段时间，待到达渗透平衡后，毛细管液面的高度差不再变化，此时减去毛细升高校正项后就是渗透压力值。这种方法设备简便，测量省事，但比较费时间。动法有升降中点法和速率终点法，它们都是测量平衡过程中液面高差随时间的变化而求得渗透压值的，此法比较节省时间，但所需装置比较复杂，测量精度要求较高。

合适的半透膜是做好渗透压实验的关键问题。理想的半透膜应能挡住大分子或胶体质点、不与大分子或溶剂反应，且溶剂分子的透过率足够大，以便较快地达到渗透平衡。现时用得最多的是纤维素膜，主要有

① 再生纤维素膜，即玻璃纸。它能在水中膨胀，而在乙

醇中不胀，因此改变水-乙醇混合物的比例可以控制膜的孔径大小，适合于分子量为1万以上试样的测定。

② 硝化纤维素膜，即火棉胶膜。火棉胶是硝化纤维的乙醇-乙醚溶液，改变二者的比例或加入少量水来调节孔径大小.适用于水溶液体系。

③ 去硝基火棉胶膜。制膜的孔径控制与火棉胶膜相似，这类膜孔径较大，适合于分子量为3万以上试样的测定。用于有机溶液体系。

此外，为使渗透压测量结果准确，必须严格控制恒温。对于大分子试样，应先经过分级，否则低分子量部分透过膜漏失后，将对分子量的统计平均值产生极大偏差。

【仪器药品】

自制毛细管型脱硝膜渗透压计，长方形恒温槽,读数显微镜，自制带盖大试管（也可用25ml比色管），25ml容量瓶，制H_2S发生器，10ml量筒。

经分级处理的聚苯乙烯样品，纯苯，火棉胶，乙醚,浓氨水，无水乙醇等.

【实验步骤】

1. 渗透计和膜的制作

① 渗透计的制作。挑选长约10cm、内径为0.10cm左右非常均匀的毛细管一根,将末端1cm处磨成毛玻璃。剪取长×宽=5×4cm^2表面平滑的滤纸卷在毛细管上（图32-1a），卷紧以后，沿边用6%的火棉胶粘好、晾干。一手紧握毛细管，一手轻轻转动纸卷，纸卷活动后，将其移至毛细管之一端，用火棉胶粘紧（图32-1b），然后再用一段外径相同的玻璃棒塞入纸卷（图32-1c），用火棉胶粘紧，最后将渗透计的另一端用橡皮管和玻璃棒封死（图32-1d）。

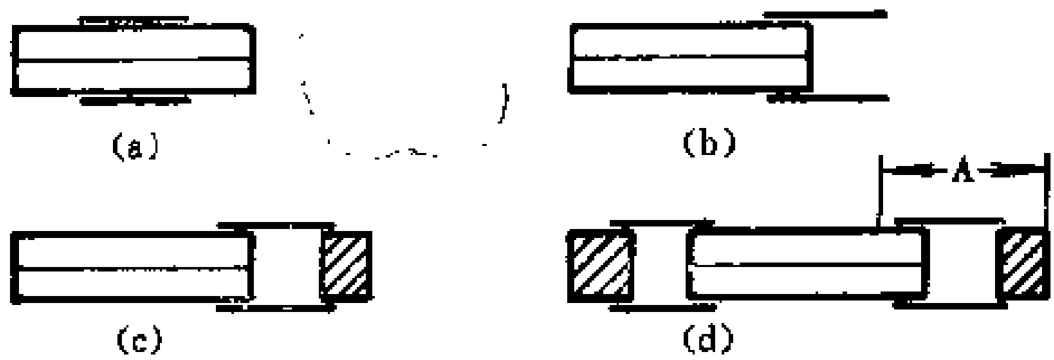


图32-1 渗透计制作示意图

② 涂膜．量取6%火棉胶14ml，加入14ml无水乙醚，7 ml无水乙醇成涂膜液，倒入10ml量筒内；将渗透计A部分浸入片刻后提出，不停地、不快不慢地、水平地在手中旋转，使涂膜液均匀涂在滤纸表面上；待稍干后再涂第2次、第3次……直至所需的次数（一般10—15次）。在涂下次前不可使膜太干亦不可相隔的时间太短，特别在后期，一定要掌握好，否则涂不均匀．

③ 脱硝基和浸泡．将125ml浓氨水、50ml乙醇和325ml蒸馏水混合液激烈地通H_2S 25min左右即成脱硝液．将脱硝液分别倾入大试管，然后将已涂膜的渗透计大部分浸入，脱硝24小时左右取出，置水流中漂洗至白色（注意！此时膜强度很差，易破）．然后将其按次序分别浸入下列溶剂

- 水与乙醇（1:1体积比）
- 乙醇
- 乙醇与测定的纯溶剂（1:1体积比）
- 测定的纯溶剂

每种溶剂浸泡2h左右。更换溶剂时发生收缩，膜更紧密地贴在滤纸上，在最后的纯溶剂（本实验用苯）中膜呈透明，有时微带黄色。切不可使膜任意干燥，也不能遇水，即使是微量的水也会使膜发白而损坏．最后将渗透计放置纯溶剂中浸泡较长时间以后溶剂即会慢慢进入纸筒内，如果发现纸筒内留有气泡，可以等待任其自由溢出，也可放入较长的试管内用溶剂浸没毛细管，减压

抽去气泡。

④ 膜的不对称性测定。毛细管脱硝膜渗透计制成以后，配上参比毛细管（内径和渗透计毛细管相同），放入内盛纯溶剂的大试管中，在恒温槽中恒温(25或30℃)，用渗透平衡法测定渗透计与参比管的溶剂上升高差随时间的变化。若在相同液柱高的压强时，两者高差超过 0.2mm，则此膜不适用，即有膜的不对称性，必须重做。

2. 渗透压测量

用容量瓶配置浓度为0.2、0.4、0.6、0.8g/100ml 已经分级的聚苯乙烯-苯溶液各25ml。先取最稀者装入大试管中（约15ml，以能盖住渗透膜为宜），恒温15分钟，再把不对称性已消除的渗透计放入，2 h 后，用读数显微镜读取高差，即为第1个 Δh 值，之后每隔 2—4h 读数一次，直至 Δh 值稳定为止。再把渗透计取出放入纯苯中，待两毛细管液面高差消失时（约需 1—2d），再换一个浓度较高的溶液进行测量，每次读数3次，取其平均值 每次读数时，必须同时记下恒温槽的准确温度。

测定大分子化合物分子量也可使用其它型号的渗透计。

【结果处理】

1. 在手册上查出苯的密度 ρ_0。由于溶液很稀，作为近似，可认为溶液密度 $\rho \simeq \rho_0$。由下式计算渗透压 π 值：

$$\pi = \rho \cdot \Delta h \qquad (5)$$

此处 π 的单位 $g \cdot cm^{-2}$。

2. 以 π/c 对 c 作图，从图中 $c \to 0$ 的截距，利用式(4) 求出聚苯乙烯的数均分子量 $\bar{M}_n$。

3. 从图的斜率求出第二维利系数 A_2，并阐明其物理意义。

【参考资料】

[1] 周祖康、顾惕人、马季铭编著,"胶体化学基础",北京大学出版社 (1987)。

[2] 北京大学化学系高分子化学教研室编,"高分子物理实验",北京大学出版社 (1983)。

[3] 钱人元等,"高聚物的分子量测定",科学出版社 (1958)。

实验33　粘度法测定大分子化合物的分子量

【实验目的】

大分子溶液是可溶的大分子化合物以分子形式分散于溶剂之中而形成的稳定均相体系。由于其分子的大小恰在胶体范围之内，故系胶体科学的重要研究内容。粘度法是测定大分子分子量的相对方法，本实验采用 Ubbelohde 式粘度计测定聚乙烯醇的分子量。

【基本原理】

大分子化合物稀溶液的粘度一般比纯液体的粘度大得多，大分子化合物的相对粘度为

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \tag{1}$$

式中：η_r 为大分子溶液的相对粘度，η 为大分子溶液的粘度，η_0 为纯溶剂的粘度。

粘度增加的分数叫作增比粘度 η_{sp}，即

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1 \tag{2}$$

单位浓度时溶液的增比粘度 η_{sp}/c 称为比浓粘度。对于线性大分子，比浓粘度随溶液浓度的改变而改变，它们之间的关系可用 Huggins 经验式表示，即当 $c \to 0$ 时，η_{sp}/c 趋近于一固定极限值 $[\eta]$

$$\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] \qquad (3)$$

当浓度不大时，$\ln\eta_r/c$ 的极限值也是$[\eta]$

$$\lim_{c \to 0} \frac{\ln\eta_r/c}{c} = [\eta] \qquad (4)$$

这样，分别以 η_{sp}/c 及 $\ln(\eta_r/c)$对 c 作图，得两根直线，外推到 $c\to 0$（无限稀释时），它们在纵坐标上相交于一点，从此截距即可求出$[\eta]$数值。用两根直线比一根直线更有利于$[\eta]$的精确测定（图 33-1）。

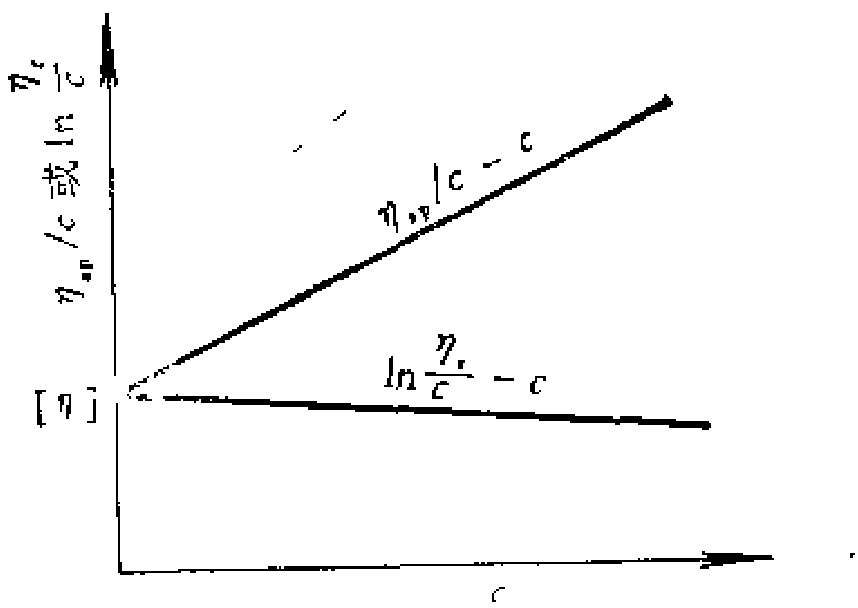


图33-1 外推法求特性粘度$[\eta]$

$[\eta]$称为大分子溶液的特性粘度，其单位是浓度单位的倒数，所以它的数值和单位均随浓度的表示方法而异。从物理意义而言，它不是粘度，只是习惯上如此定义而已。

溶液体系确定以后，在一定温度下，大分子溶液的特性粘度只与大分子的分子量有关，常用两参数经验公式表示

$$[\eta] = KM^{a} \qquad (5)$$

式中：M 为大分子的平均分子量；K、a 的数值随大分子-溶剂体系的性质和温度而异，a 为与溶液中大分子的分子形态有关的指数

项，其值在1—0.5之间。在适中的分子量范围，K和α是两个常数，其数值可以从有关手册中查到或由其它测定大分子化合物分子量的方法求得。因此，从实验测得粘度η，求得该体系的特性粘度$[\eta]$，由公式(5)即可得该大分子的分子量M。

测定大分溶液的粘度以用毛细管流出式的粘度计最方便，常用的有Ostwald式和Ubbelohde式两种（详见实验步骤介绍）。著名的Poiseuille公式是毛细管粘度计测定液体粘度的基础

$$\eta=\frac{\pi PR^4t}{8LV} \tag{6}$$

式中：P是毛细管两端的压力差，R是毛细管半径，L是毛细管长度，V是t秒内流出液体的体积。推导此式时，曾假定压力差P全部用于克服液体对流动的阻力，事实上液体流动时也得到了动能，因此需加校正，通常称作动能校正。此外，在毛细管出入口的两端，管径大小和液体的流速分布与管子中部并不相同，这要影响液体的流出体积，相应的校正称为末端校正。考虑到动能校正与末端校正，公式(6)就成为下述形式

$$\eta=\frac{\pi PR^4t}{8V(L+nR)}-\frac{m\rho V}{8\pi(L+nR)t} \tag{7}$$

式中：ρ为待测液体的密度，m、n均为仪器常数。

粘度的绝对值不易测定，一般都用相对法。由于使用同一支粘度计，V、R、L和h（h是等效平均液柱高，流动时$P=\rho gh$）皆是固定的，所以

$$\eta=A\rho t-B\rho/t \tag{8}$$

A、B是粘度计常数，通常用两种粘度为已知的液体进行校正而求得。流出时间t较大时（一般在100s以上），式中右方第2项可忽略不计。

实际测量时，未知液体的粘度η_1用下式求得更为方便

$$\eta_1=\frac{\rho_1t_1}{\rho_2t_2}\eta_2 \tag{9}$$

式中：η_2、ρ_2、t_2 为已知液体（往往是纯溶剂）的粘度、密度和流经毛细管所需的时间，η_1、ρ_1、t_1 为待测液体的相应值。如溶液很稀，$\rho_1 \simeq \rho_2$，则

$$\eta_1 = \frac{t_1}{t_2}\eta_2 \qquad (10)$$

【仪器药品】

恒温水浴（包括电动搅拌、加热器、继电器、水银接点温度计、十分之一度刻度的温度计等），Ubbelohde 式粘度计，停表，5ml 与 10ml 移液管，洗耳球。

聚乙烯醇，蒸馏水。

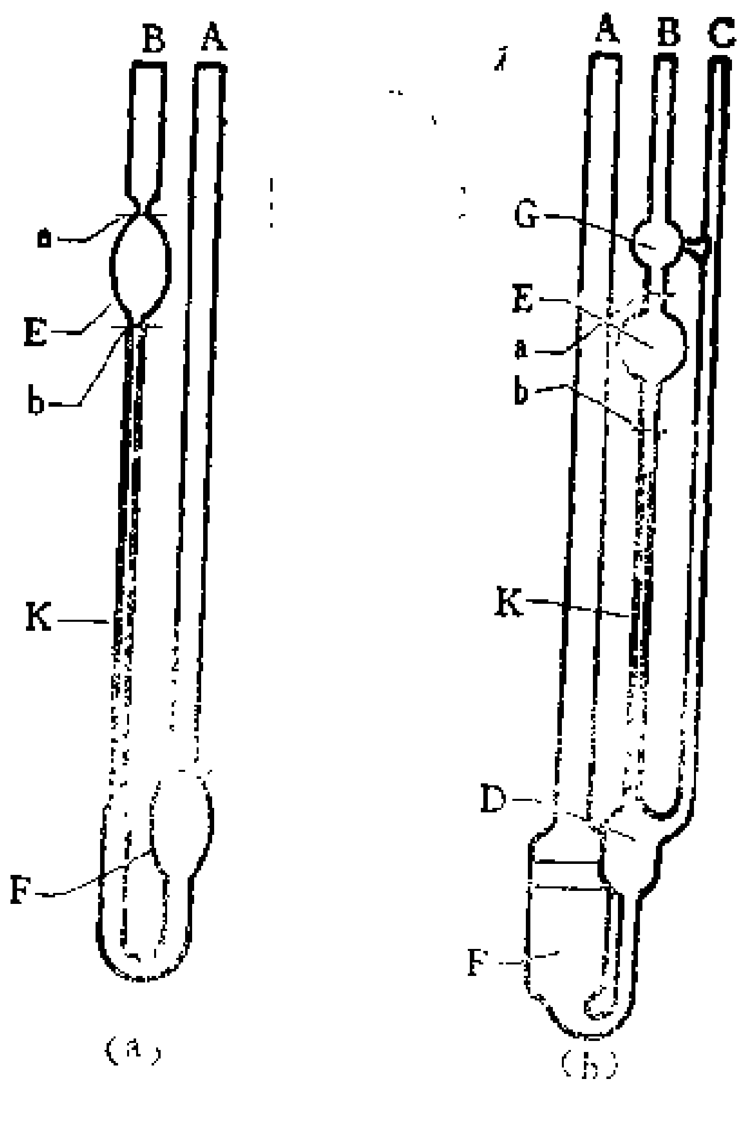


图33-2 毛细管粘度计
(a) Ostwald 式 (b) Ubbelohde 式

【实验步骤】

1. 毛细管粘度计

常用的有 Ostwald 和 Ubbelohde 式两种粘度计，其结构如图33-2所示。Ubbelohde 式粘度计在使用中更为普遍些，它是气承悬挂式的结构，可在粘度计中直接稀释溶液，测得不同浓度时的粘度值。图中管 A 较粗，下端有球 F，作盛液体及冲稀浓度用；B 管有 3 球，在球 E 和球 D 之间有一毛细管 K 相接，球 E 为盛放流经毛细管的液体用，在两端有刻度 a、b，作为液体流过该二刻度时开始与终止时间的计算标准；支管 C 与管 B 在下端的球 D 处相接，这样可使毛细管下端直接与大气相通，使溶液在稀释时，增加溶剂量与球 E 中的液体流经毛细管的时间无关。

使用 Ostwald 粘度计则要求试样液体的体积必须每次都相同，操作过程中由于粘度计位置倾斜所导致的流出时间的误差也比 Ubbelohde 式粘度计要大。

2. 安装恒温槽及控制恒温

液体的粘度必须在恒温下测定，温度的波动对实验的准确性有很大影响，因此要求合理地安装恒温槽，使温度准确到 ±0.05℃，本实验在 25℃±0.05℃ 条件下进行。

3. 配制溶液

配制 1%浓度的聚乙烯醇水溶液 25ml，为防止毛细管被堵塞，溶液必须用玻璃砂漏斗过滤，以除去溶质中不溶解的微细杂质、颗粒与纤维。由于部分溶质可能在过滤时损失，必须重新测定浓度。方法是：吸取 10ml 滤过的溶液于一已知准确重量的小称量瓶中，在 110℃ 烘箱烘烤 3h，冷却后秤重，再放置在烘箱中 110℃ 恒温 1h，再冷却称重，直至两次重量相差不超过 ±0.0002g 为止。校准后的聚乙烯醇水溶液的浓度以 g/100ml 表示之。

4. 测定流出时间

将预先洗净并用水泵抽干的 Ubbelohde 粘度计垂直放入恒温水浴中，用移液管准确吸取 10ml 已配好的 1％ 聚乙烯醇水溶液从A管中注入球F中，恒温 10 分钟以上；在B管与C管上端分别接上乳胶管，封闭C管；用洗耳球将溶液从B管经球E吸至刻度a的上面，这时放开管C上的乳胶管，使管B上下端都与大气相通；液面自G徐徐下落，待液面流经刻度a时，启动停表记时，当液面流到刻度b时按下停表，得到球E中的液体流经毛细管的时间。重复测定3次，至每次相差不超过 0.2s，取平均值记作 t_1。

用移液管从A管加入预先恒温 25℃ 的蒸馏水 2 ml，用洗耳球从C管压气，使与原有溶液混合均匀，并吸到B管冲洗毛细管及球E、球G 3次。重复以上测定，对应 c_2 浓度的时间为 t_2。同样，依次再分别加入 3、5、5、10、10ml 的蒸馏水，使浓度变为 c_3、c_4、c_5、c_6、c_7，测定各浓度溶液的流经时间 t_3……t_7。

测定完毕后，用水泵抽气洗净毛细管。装入蒸馏水，测溶剂（纯水）的流经时间 t_0。

【结果处理】

1. 列表记录数据。

试样名称：____试样浓度 c：____

纯溶剂：____　溶剂流出时间 t_0：____

测定时间与数据处理列表，包括：加入溶剂量，浓度，流出时间，η_r，η_{sp}，$\frac{\eta_{sp}}{c}$，$\frac{\ln\eta_r}{c}$。

2. 计算不同浓度时的 η_r，η_{sp}，$\frac{\eta_{sp}}{c}$，$\frac{\ln\eta_r}{c}$ 列于上表。

3. 计算[η]. 用坐标纸在同一张图上，作 $\frac{\eta_{sp}}{c}-c$ 和 $\frac{\ln\eta_r}{c}-c$ 两条直线，由 $c\to0$ 的交点求得。

4. 由 $[\eta]=KM^{\alpha}$ 求出聚乙烯醇分子量。25℃ 时聚乙烯醇水溶液的 $K=2\times10^{-4}$，$\alpha=0.76$。

【参考资料】

[1] 周祖康、顾惕人、马季铭编著,"胶体化学基础",北京大学出版社(1987)。

[2] 北京大学化学系高分子化学教研室编,"高分子物理实验",北京大学出版社(1983)。

[3] 钱人元等,"高聚物的分子量测定",科学出版社(1958)。

[4] Flory, P.L.,"Principles of Polymer Chemistry",Cornell Ithaca, New York (1953)。

实验34　浓胶体分散体系流变性质的测定

【实验目的】

流变性质是胶体分散体系的重要性质之一。本实验采用转筒粘度计测定浓胶体分散体的流型，进一步掌握几种典型流型的特点及测定方法。

【基本原理】

流变性质是指物质的流动与变形的性质。它在许多重要工业部门（如钻井泥浆、油漆和陶瓷制造等）都占有重要的地位，在实际应用中欲知其性质，必须作出完整的流变曲线。

胶体体系按其流变性质可分为牛顿流体和非牛顿流体。牛顿流体服从牛顿公式

$$D = \frac{1}{\eta}\tau \qquad (1)$$

式中：D 为切变速度；τ 为切应力；η 为粘滞系数（简称粘度），它代表液体流动时内摩擦的大小。在 SI 制中粘度单位为帕斯卡·秒，中文符号为帕·秒，国际符号为Pa·s，因次是 $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$。文献中常使用的 cgs 制粘度绝对单位是泊（Poise，P），1P = 0.1 Pa·s。

以切变速度 D 与切应力 τ 作图得到的曲线叫作流变曲线，它表示分散体系的流变特性（图34-1）。牛顿流体的 D-τ 线为直线，且通过原点，即在任意小的外力作用下液体就能发生流动，只用粘度就足以表征其流变性质。纯液体（如水、甘油）和大多数低分子溶液为牛顿流体。

非牛顿体包括非时间依赖性体系（塑流型、假塑流型、胀流

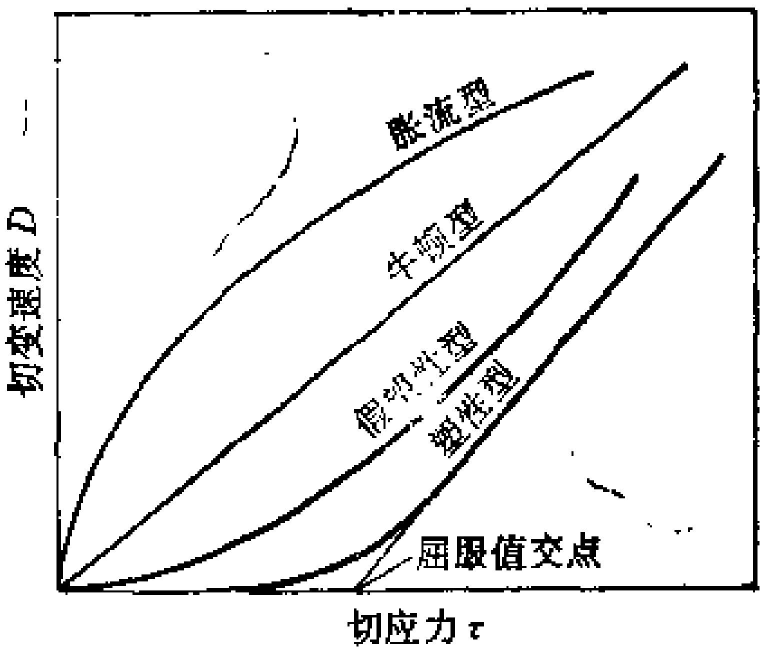


图34-1 几种主要流型

型）和时间依赖体系（触变型、震凝型）。

对于非时间依赖性体系，其流变性质可用一般形式 $D=f(\tau)$ 表示，与时间无关。下面逐一简单介绍。

塑性体又叫Bingham 体，其流变曲线也是一直线，但不通过原点，而是与切力轴交在τ_y处，只有 $\tau>\tau_y$ 时体系才流动，τ_y 称为屈服值．其流变公式为

$$\tau-\tau_y=\eta_{pl}\cdot D \quad (\tau>\tau_y) \tag{2}$$

η_{pl} 称为塑性粘度系数，其值是图中直线斜率的倒数。常见的油漆、油墨、牙膏等都为塑性体。

假塑流体的特点是没有屈服值，其切应力与切变速度之比值（即表观粘度）随切变速度的增加而不断下降，其流变曲线为一自原点开始的凹向切速轴的曲线。对这类体系，可用指数定律描述之

$$\tau=kD^n \quad (0<n<1) \tag{3}$$

k 是与体系稠度有关的常数；n 值小于 1，是非牛顿性的量度，与 1 相差愈大，则非牛顿行为愈显著，橡胶、淀粉、甲基纤维素等大分子溶液和乳状液属于这种流型。

胀流体的特点与假塑体相反，表观粘度随切变速度而增加，

其流变曲线为一自原点开始凸向切速轴的曲线。上述指数公式（3）对之也适用，但$n>1$。这类体系有生淀粉、色料的悬浮体等。

对于有时间依赖性的非牛顿体，其流变曲线不仅与D（切变速度）、τ（切应力）有关，而且与时间因素有关。这种流体较常见又重要的是触变型流体，即在一定切变速度下，切应力随时间而减小。与此相反的震凝型流体比较少见。

超过一定浓度的$Fe(OH)_3$、V_2O_5胶体以及粘土浆体、油漆等均有触变性，这些体系在搅动时成为流体，静置一些时候又逐渐变稠直至成凝胶状态，也即从结构拆散到结构恢复有个时间过程，因而表现在D-τ曲线上有滞后环出现（图34-2）。

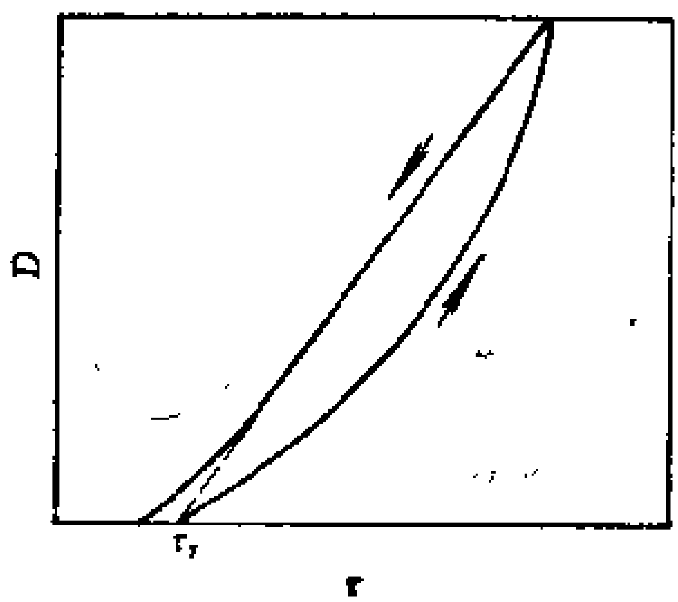
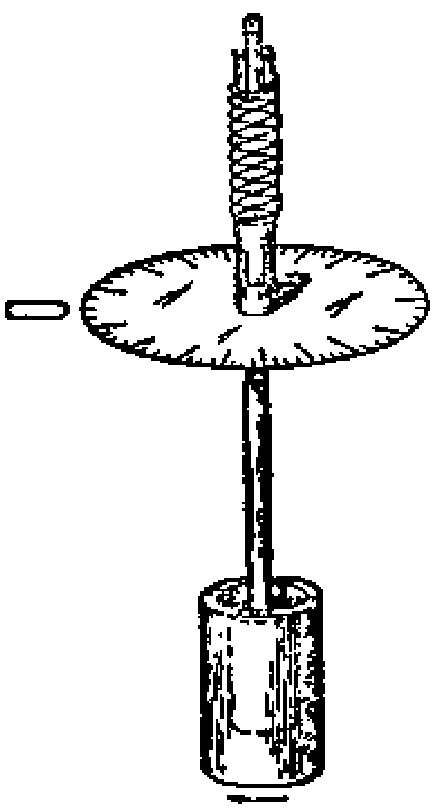


图34-2 具有触变性体系的一般曲线

转筒粘度计于1890年首先由Couette设计的，它由两个同心圆筒组成，两筒保持一定的间隙（如1—3mm左右），此间隙为待测样品所充满。两筒中有一筒转动，另一筒则固定。这样，样品内部就有速梯存在，也就有了流场。既有粘度，流动必有阻力。作用于单位面积上的阻力，即剪切力的大小（单位是Nm^{-2}），有两种测量方法

① 外筒转动，内筒固定。粘度的存在使内筒受一作用力矩（等于切应力×内筒侧面积×内筒半径），它可以从弹簧或扭力丝的偏转角测出（图34-3）。

② 外筒不动，靠外加重量(砝码)使内筒转动(图34-4)。



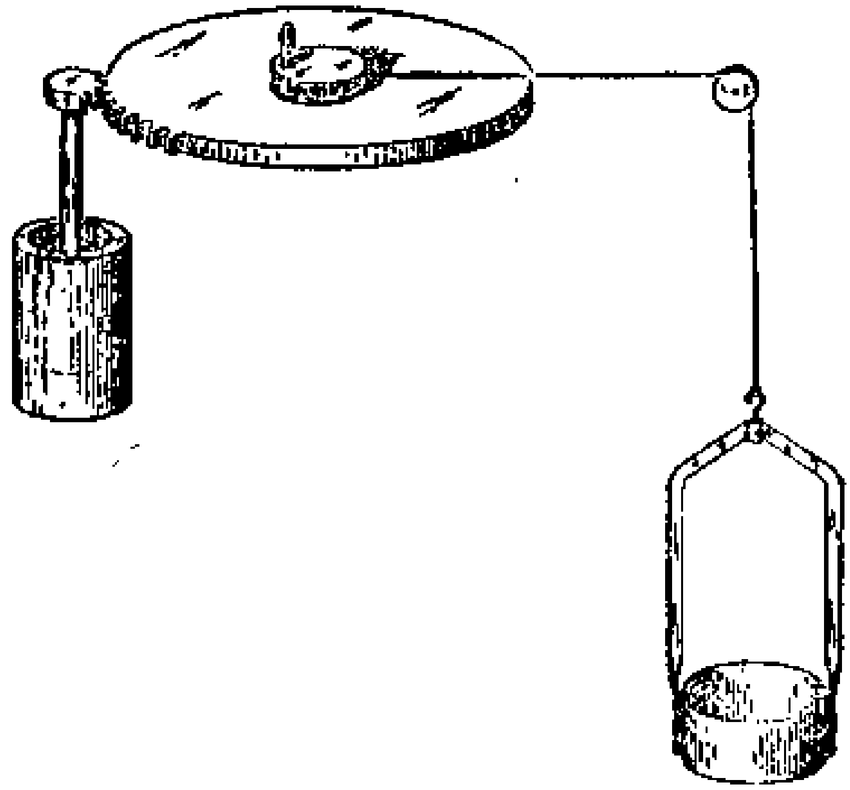


图34-3 转筒粘度计示意图　　图34-4 用滑车系统重物转动内筒简图

自砝码重量、力臂长度、筒侧面积同样可以求出切应力值。显然，不论哪种类型的粘度计，在体系粘度、筒的转速Ω和所加重量W（或弹簧丝的偏转角θ）之间存在下述关系

$$\eta = K\frac{W}{\Omega} \quad 或 \quad \eta = K\frac{\theta}{\Omega} \tag{4}$$

K是仪器常数，与转筒的几何尺寸（半径、高度）以及两筒的间隙有关。实际使用时一般采用相对法，用已知粘度的标准液体测得仪器常数K即可用于已知样品的测定。

转筒粘度计具有速梯变化范围小的特点，在两筒间的间隙很小时近似地接近常数，因此适合于研究非牛顿体。对同一台粘度

计，测量不同转速下所需外加的重量或产生的偏转角值，就可以画出流变曲线，确定体系的流型。

【仪器药品】

Stormer 转筒粘度计（或其他型号转 筒粘度计），停表，台秤，100ml 烧杯。

甘油，乙二醇，亚麻仁油，羧甲基纤维素，白土，淀粉及二氧化钛等。

【实验步骤】

1．Stormer 转筒粘度计

这种粘度计的示意图如图34-5所示。它的外筒为一杯子，使

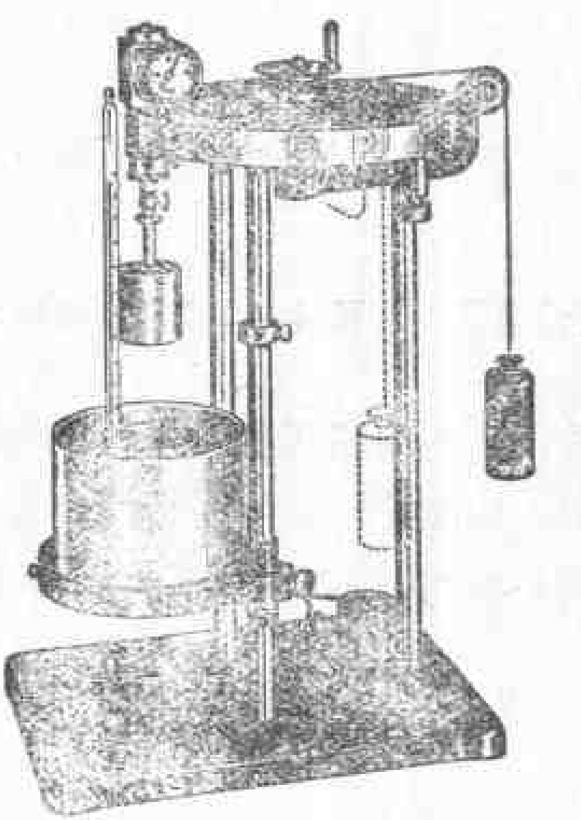


图34-5 Stormer转筒粘度计示意图

用时保持不动，内筒为一转子，通过滑车系统加重物砝码使其转动，转数从仪器上的转数表读得，从砝码重W及转速 Ω（一般用 r.p.m. 表示，即转数/分钟）即可了解所测体系的流动特性。此

仪器具有简单、直观的特点，适合于教学使用。具体操作如下：

① 仪器放置在高台上，目的使所加重量（砝码）有足够的距离自由下落。调节仪器底座的螺丝，使仪器保持水平。

② 调整水浴上的固定螺丝，使杯子（外筒）与转子（内筒）保持良好的同心度。

③ 转子的带孔顶面应与杯子档叐的顶面对齐，否则调整固定档圈的位置。

④ 不加任何样品时，在尼龙绳端加上2g左右的重量，转子即能缓慢转动（在空气中），表明仪器的轴承、齿轮系统阻力很小。严格讲，对此项重量应做空白校正（自所加重量中扣除）。

⑤ 固定好滑轮，绕好尼龙绳。绳端可挂一轻物便于绕圈整齐。

⑥ 在杯子中加入待测样品，控制加入量使转子埋入深度保持一定（例如液面比带孔顶面高出5mm左右）。

⑦ 水浴调节到所需温度，使样品恒温。本实验可在室温下进行。

⑧ 在尼龙绳端加上适当的重量，打开“制动开关”（向下拉），待流场达恒稳状态后（转子转5—10圈后），开动停表，记下转子每转一定圈数所需的时间，时间读数以 30s 左右为宜。时间读数应记录多次，求得可靠的平均值。

⑨ 改变悬挂重量，测出转子相应的转速（r.p.m.）。转速慢时，可用目视计算圈数；转速快时，利用转数表计算（每小格代表一圈，一周代表100圈）。

⑩ 将不同的悬挂重量（W）对相应的转速（r.p.m.）作图，从曲线形状可以确定流型。

⑪ 仪器的最大转速不宜超过600r.p.m.，尼龙绳的最大负荷量为2000g，通常操作在1000g以下为宜。

⑫ 每次测量完毕，轻轻取下杯子，卸下转子，洗净擦干

或吹干。

2. 粘度计仪器常数 K 的测定

将Stormer粘度计按上述要求调试好后，用已知粘度的牛顿体（如甘油）进行测量，记录对应于不同悬挂重量W时的 r.p.m. 值，以r.p.m. 对W作图，求出直线斜率，代入公式（4）求得仪器常数 K。

3. 浓分散体系流型的测定

① 用台秤称量，配制 1 %羧甲基纤维素水溶液100ml。羧甲基纤维素需浸泡0.5h以上，并常加以搅拌，待形成均匀体系后方可测量。记录对应于不同W时的r.p.m. 值。

② 配制 30 %的白土泥浆，测出其流型。请记录刚使白土泥浆发生流动时的W值。注意白土泥浆需浸泡一个多月以上的时间，在浸泡过程中经常搅动，将土块搅碎，除掉其中的碎石。浸泡好的泥浆需静置几天方可测定，因此必须在开实验前作好准备。使用过的泥浆可静置几天再用，浓度有些变化对定性测定影响不大。

③ 在台秤上称取 65g 淀粉及60g乙二醇，搅动10余分钟，待形成均匀分散体系后测定其流型。

④ 配制含二氧化钛（TiO_2）15%（重量比）的亚蔴仁油悬浮液 100ml，测其流变曲线。测时开始先逐次加重砝码测转速r.p.m.，然后逐渐减轻砝码测出r.p.m.。

【结果处理】

1. 记录原始数据。请列表记录各测定样品的原始数据，包括实验时室温，试样名称、浓度，对应的W与r.p.m. 值等。

2. 作图表示各试样的流型。用直角坐标纸作 r.p.m.-W 图，即可得到各体系的流型。对具有触变性的体系，应将上行线与下行线分别作出，以得到滞后圈。

3. 对假塑体与胀流体，应利用仪器常数 K 计算表观粘度 η_a，

并用η_a-r.p.m. 图表示之。对塑性体应计算塑性粘度 η_{pl}，并由r.p.m.-W图的直线部分延长线求得屈伏值 τ_y。

【参考资料】

[1] 周祖康、顾惕人、马季铭编著，"胶体化学基础"，北京大学出版社(1987)。

[2] Hiemeng, P. C. 著，周祖康、马季铭译，"胶体与表面化学原理"，北京大学出版社(1986)。

[3] Fisher, E. K. 著，徐日新等译，"胶态分散体"，中国工业出版社(1965)。

[4] Van Wazer, J. R., Lyons, J. W., Kim, K.Y. & Colwell, R. E., "Viscosity and Flow Measurement", John Wiley & Sons Inc., New York (1963)。

实验35 界面电泳法测定AgI溶胶的电动电势

【实验目的】

了解胶体体系的电泳性质；用U形管电泳仪测定负电 AgI溶胶的电动电势，并确定 Al^{3+}对负电AgI 溶胶电动电势的影响和明胶对负电 AgI 溶胶电泳方向的作用。

【基本原理】

胶体粒子可因从液相中吸附某些离子或表面上的某些分子离解等原因而带有一定符号的电荷，与胶粒带电符号相反、电荷数量相等的反离子分布在介质中。因此，在胶粒和介质间形成电位差。胶粒表面的反离子、极化的溶剂分子随胶粒的运动而运动，称为固定层；其余的反离子成扩散状逐渐达到在液体内均匀分布，直到过剩的反离子为零，这一层称为扩散层。固定层和扩散层构成胶体粒子的扩散双电层。

在外电场作用下，胶体粒子（带固定层）向一极移动，扩散层中的反离子向另一极移动，这种现象称为电泳。显然，胶粒移动的速度与固定层和介质间的电位差有关。通常把固定层与介质间的电位差称为电动电势(ζ)。ζ电势是胶体体系的重要参数，它的符号和大小由胶体体系分散相与分散介质的性质、反离子的浓度等因素所决定。

向胶体溶液中加入含反离子的化合物，特别是加入高价反离子（如向负电胶体中加入 2 价或 3 价的正离子），能大大压缩扩散层的厚度，从而降低ζ电势，并减小该胶体体系的稳定性。对

于某些体系，当高价反离子的□大到一定程度时，可以使胶粒带电符号发生改变，这是由于一些反离子进入固定层的缘故。

将一定量的高分子化合物（如明胶等）加入疏液胶体体系中，可以大大提高胶体体系的稳定性，此时即使再加入大量的高价反离子化合物也不会发生聚沉。这种作用称为高分子化合物对疏液胶体的保护作用。保护作用是由于疏液胶体粒子吸附高分子化合物后胶体体系表现出亲液胶体的性质。为高分子化合物所保护的胶体的电性质由高分子化合物带电性质决定。如，负电的疏液胶体若被荷正电的高分子化合物所保护，则胶体不再呈负电性质，而具有正电性质。

明胶分子中有氨基和羧基，在不同 pH 时 明胶分子可表现出带正电或带负电的性质，只有在等电点时才不带电。因此，若使用明胶保护疏液胶体，胶粒带电符号由介质的 pH 所决定。

在外电场作用下根据胶体粒子电泳的相对移动速度计算 ζ 电势的基本公式是

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{DH} \tag{1}$$

式中：ζ是电动电势(绝对静电单位)；η是介质的粘度（泊P，1P = 0.1Pa·s)；u 是胶粒相对移动速度（$cm \cdot s^{-1}$)；D是介电常数；H 为电位梯度，即单位长度上的电位差（绝对静电单位·cm^{-1})

$$H = V/L \tag{2}$$

V 是相距 L 的两电极间的电位差(V)。

若将伏特换算成绝对静电单位，且将 $u = s/t$（s 为 t 时间内胶粒移动距离）代入上式，则得

$$\zeta = 300\frac{4\pi\eta sL}{DtV}\ \text{（绝对静电单位）} \tag{3}$$

再将ζ的绝对静电单位换算为伏特，则得

$$\zeta = (300)^2\frac{4\pi\eta sL}{DtV} \tag{4}$$

对于分散介质为水的胶体，$\eta \simeq 0.01$P，$D = 81$，则有

$$\zeta = 139.5\ \frac{sL}{tV}$$

本实验是使用U形管电泳仪测定在外加电压下AgI负电溶胶与辅助液界面在一定时间内移动的距离，计算AgI胶体的电动电势；同时研究高价反离子及明胶对电泳性质的影响。

【仪器药品】

U形管电泳仪，电导仪，直流电源，毫安表，伏特表，秒表，铜电极。

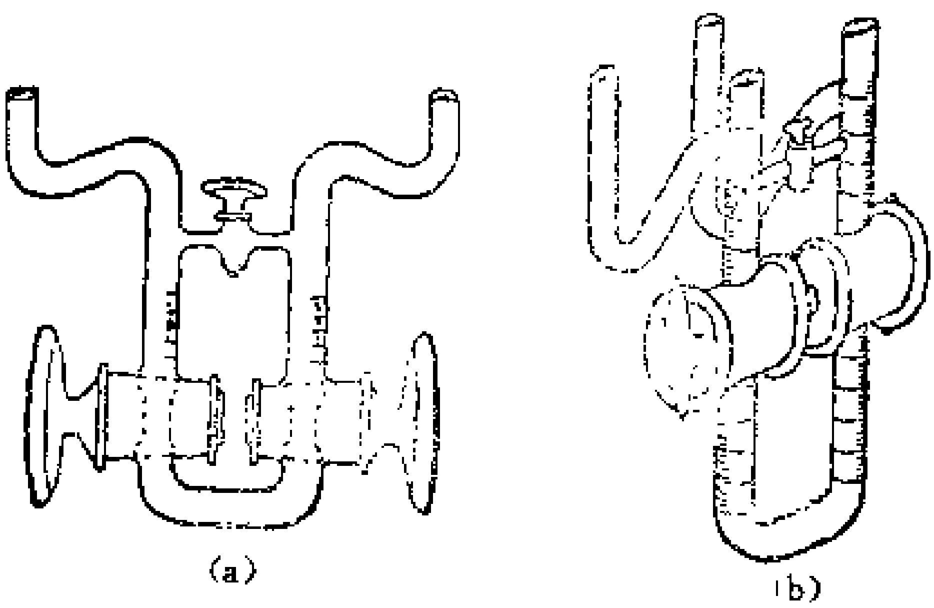
烧杯，滴定管，移液管。

碘化钾，硝酸银，氯化钾，硫酸铜，硫酸铝，明胶、盐酸。

【实验步骤】

1. U形管电泳仪

图35-1是两种U形管电泳仪的示意图。它由带刻度的U形



(a)　　(b)

图35-1　U形管电泳仪示意图

管、2个孔径与U形管管径相同的大活塞，U形弯管和U形管间的连通小活塞组成。溶胶置于一个活塞孔和活塞下的U形管内。另一活塞孔和活塞上部装有辅助液。连通小活塞可使两支管液面

平衡。电泳仪在使用前要清洗干净，若有电解质会影响ζ电势的数值。

2．负电AgI溶胶的制备

在400ml烧杯中加入100ml，$0.01mol\cdot l^{-1}KI$，搅拌下用滴定管加入95ml$0.01mol\cdot l^{-1}AgNO_3$，得到负电的AgI溶胶。

3．辅助液的配制

辅助液是指在界面电泳测定中与溶胶直接形成界面的液体，对此液体的要求是：① 与溶胶无化学反应，② 不使溶胶发生聚沉，③ 能和溶胶形成清晰的、易观测的界面，④ 和溶胶的电导尽可能相等。前3个条件主要由构成辅助液物质的性质所决定，对于有色的疏液胶体[如AgI，$Fe(OH)_3$溶胶]，浓度不大的KCl水溶液可以满足这些条件。因此，可用电导与AgI溶胶相同的一定浓度的KCl水溶液做辅助液。溶胶和溶液的电导用电导仪测定（参见实验7附录）。本实验用的辅助液是浓度约为$0.005mol\cdot l^{-1}$的KCl水溶液。

4．负电AgI电动电势的测定

取制备好的AgI溶胶45ml，加入5ml水备用。在洗净的U形管电泳仪中注入辅助液，使其液面在二大活塞以上。关闭一个大活塞（活塞中不得有气泡），将辅助液倒出，此时关闭的那支活塞孔中已充满辅助液.用蒸馏水冲洗电泳仪未关闭活塞的一臂，再用少量AgI溶胶涮洗。加入AgI溶胶，使二大活塞以下的部分及未关闭的一支活塞孔中充满溶胶(管中及活塞中均不得有气泡)。关闭另一支大活塞，倒出多余的溶胶，用蒸馏水和辅助液清洗活塞以上的部分。将大活塞至弯管口部分注满辅助液。二弯管各用琼脂盐桥与装有饱和硫酸铜溶液的液池连接，此液池中插有铜电极。

开启U形管间的小连通活塞，使两侧管内的辅助液液面平衡，然后关闭此活塞。

使大活塞中装有溶胶一侧的铜电极与直流电源的正极连接，

另一铜电极与负极连接。极缓慢地开启2个大活塞，不使溶胶和辅助液界面发生搅动。

开启直流电源，使电压一直稳定在200V。

待U形管中出现清晰的溶胶-辅助液界面后，记下左右二管中界面位置，同时开启秒表。记录经10、20、30min时两边界面位置之读数。实验完毕，关闭电源。用软线度量插入弯管中一盐桥末端经U形管中心至另一盐桥末端的距离。仔细清洗电泳仪。

5．Al^{3+}的加入对负电AgI溶胶电动电势的影响

取实验步骤2制备之溶胶45ml，加入5ml 0.0002mol·l^{-1} $Al_2(SO_4)_3$水溶液。依实验步骤4测定加Al^{3+}后AgI溶胶的电动电势。

6．明胶对负电AgI溶胶电泳性质的影响

取实验步骤2制备之溶胶45ml，加入用HCl调节使pH为1—2的1%明胶溶液5ml。除使电泳仪的2个大活塞都充满溶胶外，其余步骤同4。根据界面移动方向判断溶胶带电符号。

调节明胶液之pH为8—9，重复实验，判断溶胶带电符号。

【结果处理】

1．根据测定结果计算负电AgI溶胶ζ电势和加入Al^{3+}后之ζ电势。比较它们的差别，说明Al^{3+}的加入对负电AgI溶胶电动电势影响的原因。

2．说明加入不同pH介质中的明胶对AgI溶胶电泳性质的影响。

3．说明影响实验准确性的主要因素。

【参考资料】

[1] Путилова, И. Н.,"Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии", Высшая школа, Москва (1961).

[2] Лавров, И. С., "Практикум по коллоидной химии",

Высшая школа, Москва (1983); 赵振国译，"胶体化学实验"，高等教育出版社 (1992)。

[3] Adamson, A. W., "表面的物理化学"(上册)，顾惕人译，科学出版社 (1984)。

实验36　显微电泳法测定质点的电泳速度

【实验目的】

用显微电泳仪测定聚苯乙烯胶乳粒子的电泳速度和阳离子表面活性剂对胶乳粒子电泳速度的影响。

【基本原理】

在外电场作用下，分散相粒子相对于分散介质的运动称为电泳；它是胶体粒子带电的直接表现，是一种重要的电动现象。在显微镜下直接测定悬浮液中单个粒子在外电场作用下的移动速度，称为显微电泳法。凡在显微镜下可见的质点，均可用此法测定其电泳速度。电泳速度 u 定义为 $u=v/E$。式中 v 是在电场作用下粒子的移动速度，E 为电场强度，在数值上等于施加的电压除以电极间的有效距离；u 的单位是 $m^2V^{-1}s^{-1}$，另一种常用单位是 $\mu m \cdot s^{-1}/V \cdot cm^{-1}$。

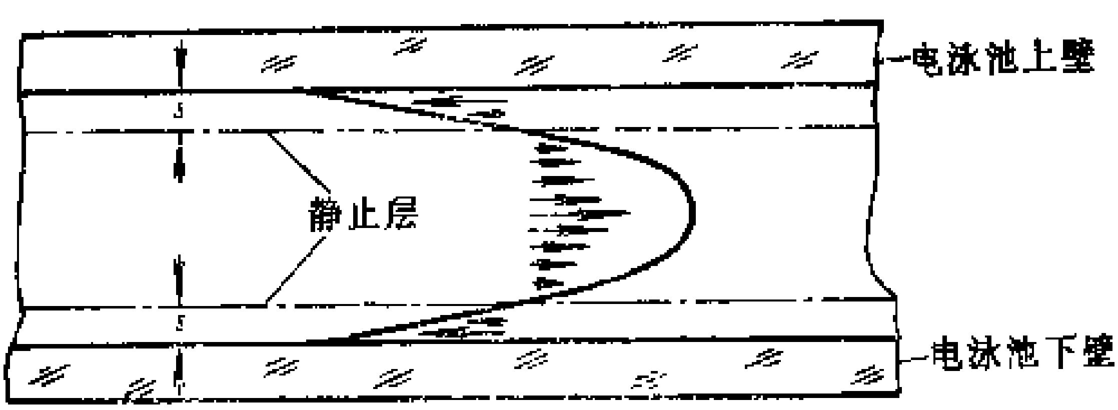


图36-1　电泳池内液体流速分布示意图

s—静止层距上下池壁的距离

在电场作用下，除了分散相粒子的电泳运动之外，由于电泳池壁与溶液间界面的存在，池内液体还会产生电渗运动。在封闭的电泳池中，电渗流动必定造成一反向液流，结果使电泳池内的液体具有如图 36-1 所示的速度分布（参见“胶体化学基础”，p. 255）。由于液体不是静止的，观测到的粒子运动速度v_P是粒子因电泳而运动的速度 v_E 与液体运动速度 v_L之代数和

$$v_P = v_E + v_L$$

只有在液体运动速度v_L为 0 的静止层处，测出的粒子运动速度才是粒子的真实电泳速度。

电泳速度 u 与 ζ 电势的关系和 κa 的大小有关，a 为粒子半径，κ 为双电层厚度的倒数，其数值为

$$\kappa = (2nz^2e^2/\varepsilon kT)^{1/2}$$

式中：n 为单位体积溶液中的离子数，z 为离子价数，e 为电子电荷，ε 为溶液的介电常数，k 为 Boltzmann 常数。

$$在\kappa a \ll 1 时，u = \frac{\varepsilon\zeta}{1.5\eta}$$

$$在\kappa a \gg 1 时，u = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}$$

η为介质的粘度。在$100 > \kappa a > 0.1$的中间情形，u 和ζ 不是简单的正比关系，有关细节请看参考资料[1]。

【仪器药品】

显微电泳仪*。

烧杯，试管，25ml 容量瓶。

单分散聚苯乙烯胶乳，氯化十四烷基吡啶。

* 本实验可用各种型号显微电泳仪进行，仪器的使用方法详见仪器的说明书，我们选用 DXD 电视显微电泳仪，其构造和操作方法简介于本实验后的附录中。

【实验步骤】

1. 将电泳池清洗干净，固定在工作台上。

2. 将显微镜焦距准确调节到静止层。

3. 将电泳池抽干，换入含 $5\times10^{-3}mol\cdot l^{-1}NaCl$ 的聚苯乙烯胶乳悬浮液，测其电泳速度。

4. 在 8×10^{-5}—$8\times10^{-3}mol\cdot l^{-1}$ 浓度范围内准确配制8种不同浓度的氯化十四烷基吡啶溶液各25ml，每种溶液中NaCl浓度均为 $5\times10^{-3}mol\cdot l^{-1}$、各加1滴聚苯乙烯胶乳，测定聚苯乙烯胶乳粒子在各种浓度氯化十四烷基吡啶溶液中的电泳速度。

【结果处理】

1. 计算和确定静止层位置（参见本实验后之附录）。

2. 计算电泳速度 u，$u=aL/tV$，a 为粒子在 t 时间内的移动距离，L 为电极间距，V 为两电极间的电压。

3. 利用公式 $u=\varepsilon\zeta/\eta$ 将所得的电泳速度换成相应的 ζ 电势近似值，并作氯化十四烷基吡啶浓度对 ζ 电势关系图。将实验数据填入下表中。

编号	0	1	2	3	4	5	6	7	8
氯化十四烷基吡啶浓度 $mol\cdot l^{-1}$									
电极电压/V									
粒子移动格数									
t/s									
$u/(m^2V^{-1}s^{-1})$									
ζ/mV									

电极间距 L：______　　　　实验温度 T：______

【参考资料】

[1] 陈宗淇、戴闽光，"胶体化学"，高教出版社（1985）.

[2] 周祖康，顾惕人，马季铭，"胶体化学基础"，北京大学出版社，第五章（1987）.

实验36-附录 电视显微电泳仪

（详见封三）

【原理和构造】

DXD 电视显微电泳仪（图36-2）具有显微电视 显微摄影

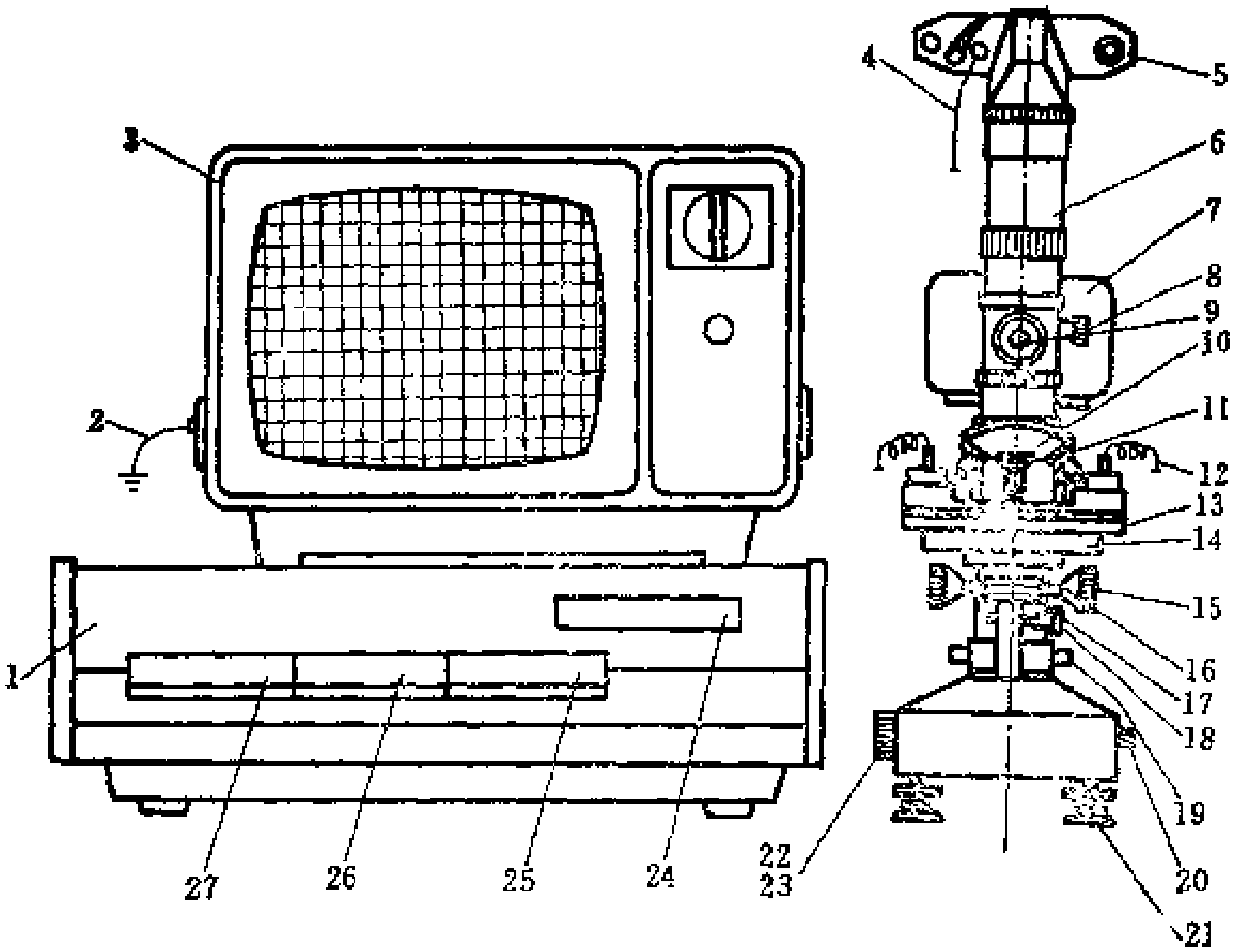


图36-2 电视显微电泳仪外观图

1—控制器	2—视频电缆	3—监视器
4—快门线	5—摄影机	6—摄影目镜
7—摄象机	8—光路切换钮	9—目镜
10—物镜转换器	11—物镜	12—电泳池电源线
13—电泳池	14—工作台	15—粗调手轮
16—聚光镜	17—可变光栏	18—聚光镜架手轮
19—微调手轮	20—亮度调节钮	21—可调地脚螺钉
22—灯泡	23—光源开关	24—数字显视屏
25—温度计	26—电流表	27—电压表

和电视摄像3种观测方法，由显微镜光学系统、电视摄像系统、控制器和矩形电泳池4部分组成。

① 显微镜光学系统（图36-2）同普通光学显微镜，光源通过聚光镜，反光镜和前后两片隔热玻璃后照射电泳池，经过调焦，在目镜中就可看到溶液中被测的粒子，当在电泳池电极上施

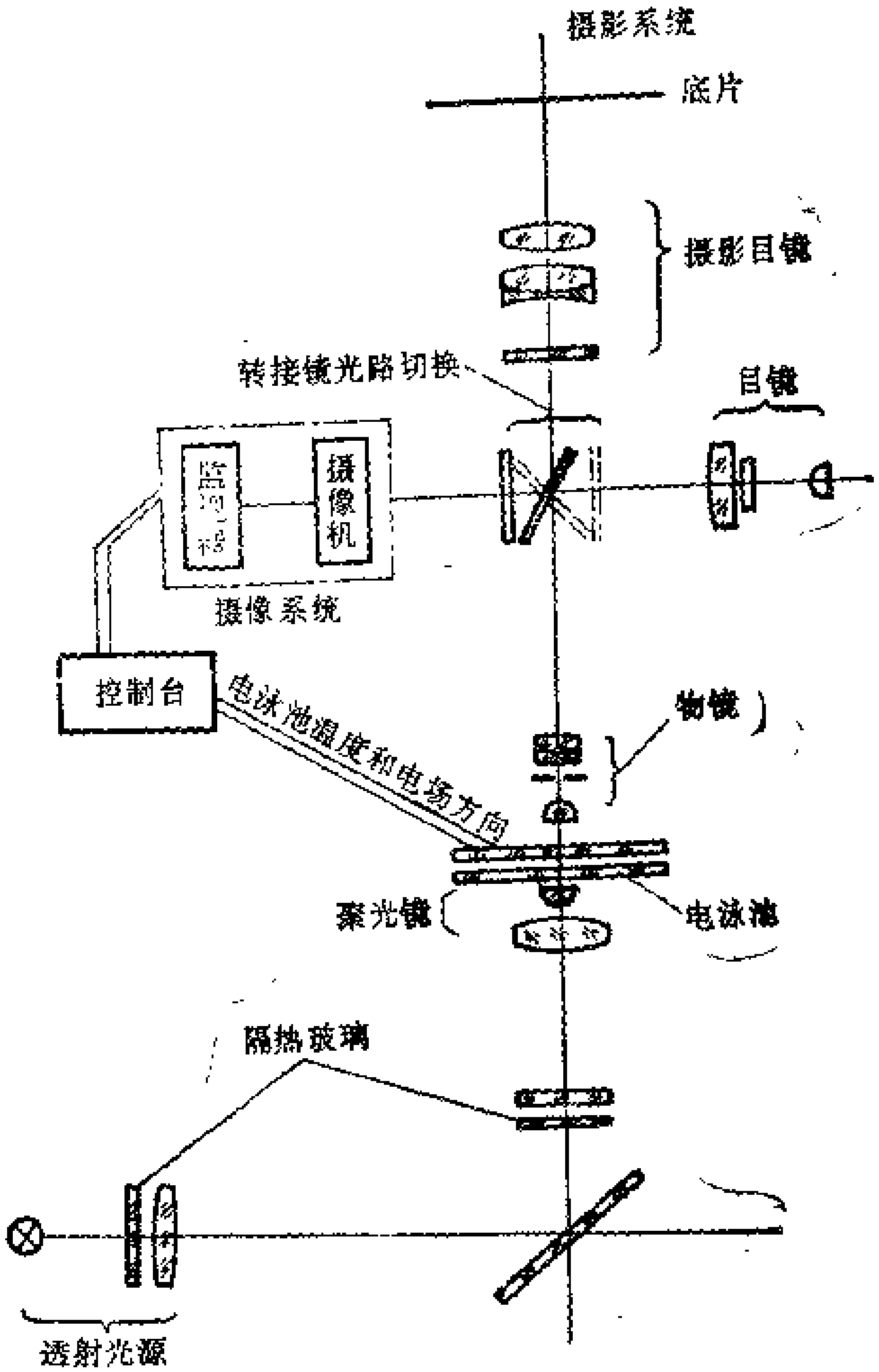


图36-3　光学系统图

加一定电压后，即可看到粒子的定向运动。

② 显微目镜、摄影目镜和摄像机靶面处都放置了特制的正方网格、经校正可得到格间的准确距离。当在显微目镜中观察到微粒运动的清晰图像后，只需变换光路切换钮，即可在电视屏幕上看到与目镜中相同的网格和微粒运动图像。通过在显微目镜中直接观察，或在电视监视器上观察，都可测得粒子运动一定距离（如1格）所需的时间，控制器上可显示出已测量的次数。

③ 控制器内包括数字显示回路、温度测量回路及直流调压回路。数字显示回路显示计次及计时；温度测量回路利用热敏电阻随温度变化而引起阻值变化的原理，采用电桥平衡法指示出温度变化；直流调压回路用来调节施加在电极上的直流电压。

④ 矩形电泳池为有机玻璃材料制成，流通部分宽约12 mm，深约1.2mm，池中装有两支相距约110mm的铂黑电极。

【使用方法】

1. 准备工作

① 将显微镜调至水平，接通仪器电源．将显微镜光源、电泳池以及已用视频电缆线接好的摄像机与监视器的电源插头，分别插在控制器右侧的相应插座上。

② 开启光源（注意光源亮度滑键宜由小逐步开大至合适亮度，不观察时将光源亮度滑至最小），调至亮度合适。变换光路切换钮，用电视观察，调节至监视器屏幕上的网格图像清晰、稳定、不歪斜即可。

2. 电泳池的使用与静止层的确定

本仪器所用的电泳池为矩形电泳池，它的静止层的位置可由下式确定

$$\frac{s}{d}=0.500-\left[\frac{1}{12}+\left(\frac{2}{\pi}\right)^{5}\cdot\frac{d}{l}\right]^{\frac{1}{2}}$$

式中：s 为静止层距上下池壁的距离（参见图36-1），d 为电泳池深度（内壁间距离），l 为电泳池宽度。

在清洁的电泳池中注入样品，要保证连通部和电极室都没有气泡，若有气泡可利用池上排气孔将气泡排掉。样品加满后，塞紧各孔，以保证测试工作在封闭体系中进行。擦干电泳池外表面，将电泳池有定位孔的一面向里放置在显微镜工作台上，与水准泡定位座的定位销对准，向前平推贴紧，便可开始测定。

用粗调手轮升降工作台，通过目镜逐步熟练地分辨出四层板面（参见图36-1），四层板面的位置可借助其上面的条纹辨认。利用显微镜右侧微调手轮测量电泳池深度。微调手轮转动一周，显微镜的物镜移动0.2mm（格值2μm）。通过手轮调节反复测量电泳池的深度（即电泳池第2层至第3层板面的间距）。电泳池的连通部深度一般为1.2—1.28mm(无水时)；加入去离子水后的测量值为0.9—0.96mm。无水与有水时的深度测量比值为1.33（纯水折射率）。为保证精度，在测量时应选择微调全量程的中间区段。在准确地找到第2或第3层的位置后，分别向下或向上微调 s 距离（参见基本原理图36-1），即将显微镜对准上静止层或下静止层。

3．电泳淌度测定

将配制好的溶液装入电泳池，加上电压，待电压稳定后接上电泳池电源线，控制电压值的大小，使粒子通过一格的时间在4—8s间为宜。使用显微电泳仪的计时计次装置，目视跟踪粒子，操作计时计次钮，即可测出微粒移动一网格的时间。为避免电极极化，应交替变换面板换向开关，使电极交替换向。观测时要选择视野中轮廓清晰的小粒子，正反向速度应近似相等。通常选取10—20个不同粒子交替变换方向，累积计时。根据粒子运动的距离和时间以及使用的电极电压，应用公式 $u=v/E$ 即可算出电泳淌度。

4．关机及清洗电泳池

每次测量后立即撤除电泳池的外加电场，全部测试结束后，即将显微镜光源、摄像机、监视器依次关闭。对控制器应先将电

压调节为零后，将各钮键复位，再关闭电源。

【注意事项】

1. 电泳池池体为有机玻璃材料制成，切忌与有机溶剂及腐蚀性药品接触。在清洗和使用中应避免与坚硬物擦碰（如忌用毛刷类刷洗等），特别要注意保护测量孔位置的有机玻璃板面的光洁度。

2. 装样前要熟悉仪器，电泳池装样后应无气泡。装样后要尽快测量，避免粒子大量沉积；测完后立即用清水抽洗、擦干，再用显微镜检查是否已将沉积物洗掉。

3. 控制器电源应在电压归零状态时开启和关闭；对未知电流量，宜由高至低档逐一选择合适量程。

实验37　流动电势法测定非胶体分散体的ζ电势

（译自 Bradford 大学研究生院，高等物理化学实验讲义）

若使一液体通过一支毛细管或毛细管束形成的栓塞，则在毛细管两端很快形成电势差。此电势差可以大到能引起火花放电的程度。它是由于在液体压力作用下固-液界面扩散双电层中固定层和扩散层相对运动而产生的。流动电势和固-液界面ζ电势有关，但它的产生是一个复杂过程，是电荷和物质传递同时进行时产生的。液流通过毛细管或多孔塞时夹带双电层的扩散层一起运动，从而产生流动电流并同时形成电势差。此电势差又引起反向电流的形成，反向电流是由离子扩散等产生的电荷反传递所造成的。流动电势的测定要在平衡条件下进行，即在流动电流和反向电流相等时进行。

对于一支毛细管的情况，令 E_s 为毛细管两端电势差，毛细管的长度为 l，毛细管两端压力差为 P，a 为毛细管半径。设为层流，在沿径向距切动平面 x 处液体的线速度 v_x 为

$$v_x = \frac{P(2ax - x^2)}{4\eta l}$$

η 为液体的粘度。

线速度为 v_x 的液体的体积可用半径为 $(a-x)$、厚度为 dx 的空心圆筒的体积代表。因而此圆筒层中体积流速可表示为

$$dv = 2\pi(a-x)v_x dx$$

$$= \frac{2\pi P(2ax - x^2)(a-x)dx}{4\eta l}$$

流动电流 I_s 为

$$I_s=\int_b^a \rho \mathrm{d}v$$

ρ 为体电荷密度。

若 κa 大、双电层相对较薄，因而在靠近毛细管壁处才有流动电流，此处之 x 比 a 小得多。

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}=\frac{-4\pi\rho}{\varepsilon}$$

将 Poisson 方程中的 ρ 和 $\mathrm{d}v$ 代入上式，得

$$I_s=-\frac{\varepsilon P a^2}{4\eta l}\int_0^a x\frac{\mathrm{d}^2\psi}{\mathrm{d}x^2}\mathrm{d}x$$

用分部积分法解此式，边界条件为：$x=0$时，$\psi=\zeta$；$x=a$时，$\mathrm{d}\psi/\mathrm{d}x=0$，得

$$I_s=\frac{\varepsilon P A\zeta}{4\pi\eta l}$$

式中：A为毛细管截面积。

对于电解质水溶液，流动电势和流动电流间服从欧姆定律

$$E_s=\frac{I_s l}{K_0 A}$$

式中：K_0是电解质溶液的电导率。因而

$$E_s=\frac{\varepsilon P\zeta}{4\pi\eta K_0}$$

对于孔性塞也可作相同的推导。在25℃的水溶液，则有

$$E_s=\frac{1.06\times10^{-5}P\zeta}{K_0}$$

P的单位是 cmHg，K_0 是$\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$。

此式的推导是基于某些简化假设，这些假设有些存在问题，因此在整理流动电势测定结果时要适当予以考虑。

① 假设为层流。这一条件实际上易满足。

② 假设 κa 值大。由于悬浮体的 a 比 $1/\kappa$ 大得多，这一条件也易满足。

③ 忽略粒子表面电导。双电层扩散层中的离子分布使得扩散层中的电导大于体相电解质介质中的。表面电导影响荷电表面附近的电场分布，从而通过 K_0 项影响流动电势。对于单一毛细管

$$E_s = \frac{\varepsilon P\zeta}{4\pi\eta[K_0 + (2K_s/a)]}$$

式中：K_s 是比表面电导。对于孔性塞，没有校正表面电导的满意方法。但是表面电导的重要性可通过比较体相和孔性塞中两有关电解质浓度的电导率比予以研究。由于电渗的作用，产生流动电势的有效压力小于实测压力，但这一校正可以忽略。

【实验步骤】

图37-1和37-2是研究流动电势的装置图。颗粒固体以栓塞状

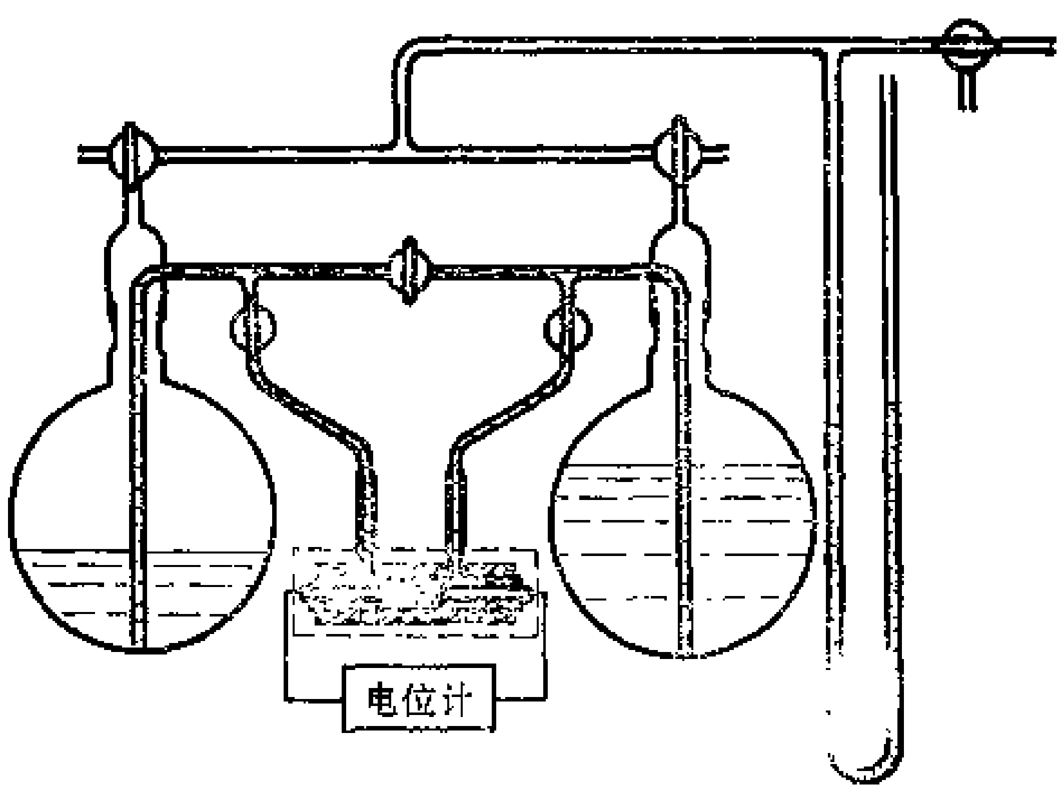


图37-1 流动电势测定装置示意图

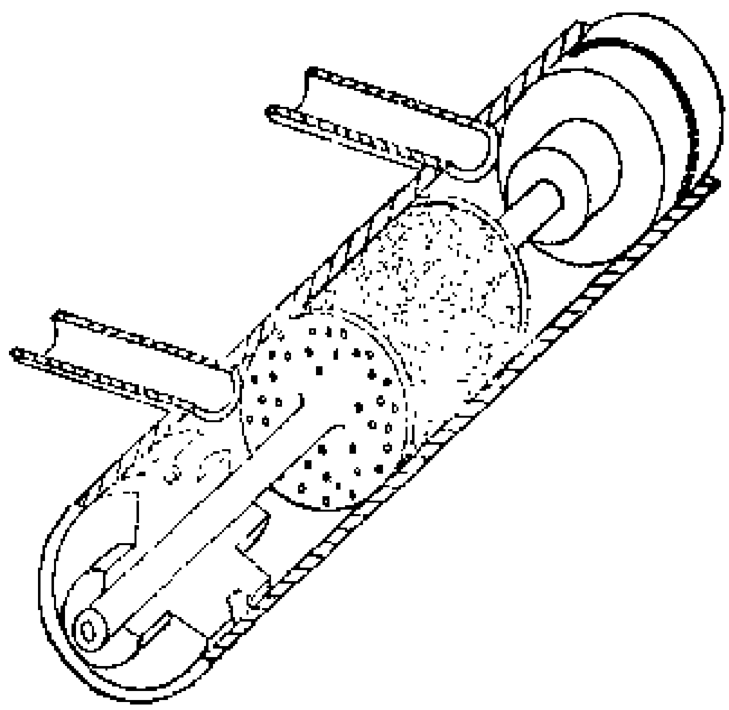


图37-2 流动电势测定池

装在二多孔电极间。水或电解质水溶液流过孔栓塞。测定两端电势差。为减小耗用电流，必须应用高电阻的测定装置，例如振动毛细管电位计。

测定流动电势的困难大多在电极，因为通常这一测定会因附加不对称电势的存在而复杂化，不对称电势的大小与所用压力有关。改换液流方向时不对称电势可能可以叠加到流动电势上或对消流动电势，这样就可以算出流动电势。此外，电势也可因导线，导线与测量池的接触而引起额外的变化，这些外因可使用接地的法拉第罩和屏蔽导线而避免。

流动电势在一定液流（两个方向）压力范围内是压力的函数。压力大于 2—3cmHg，实验者要小心地慢慢增加压力，以免电势值超出仪器测量范围。流动电势是所采用压力的线性函数。作流动电势对压力的图，就可以得到分散体的 ζ 电势的校正值。

用10^{-6}mol·l^{-1} CsCl溶液重复实验，再用蒸馏水流过，直到流动电势恢复到纯水的数值；用10^{-4}mol·l^{-1} CsCl溶液重复实验，然后再用水流；继续用10^{-6}mol·l^{-1} LiCl溶液实验，并用水洗。

解释相同电解质、不同浓度和不同电解质、相同浓度时所得的结果。

实验38　溶胶的制备及稳定性

【实验目的】

学习溶胶制备的基本原理，并掌握制备溶胶的主要方法；了解影响溶胶稳定性的主要因素。

【基本原理】

溶胶系指极细的固体颗粒分散在液体介质中的分散体系，其颗粒大小约在 1 nm 至 1 μm 之间，若颗粒再大则称之为悬浮液。要制备出比较稳定的溶胶或悬浮液一般须满足两个条件：① 固体分散相的质点大小必须在胶体分散度的范围内；② 固体分散质点在液体介质中要保持分散不聚结，为此，一般需加稳定剂。

制备溶胶或悬浮液原则上有两种方法：① 将大块固体分割到胶体分散度的大小，此法称分散法；② 使小分子或离子聚集成胶体大小，此法称为凝聚法。

1. 分散法

分散法主要有 3 种方式，即机械研磨、超声分散和胶溶分散。

① 研磨法．常用的设备主要有胶体磨和球磨机等。胶体磨有两片靠得很近的磨盘或磨刀，均由坚硬耐磨的合金或碳化硅制成。当上下两磨盘以高速反向转动时(转速约5000—10000转·分$^{-1}$)，粗粒子就被磨细。在机械研磨中胶体磨的效率较高，但一般也只能将质点磨细到 1 μm 左右。

② 超声分散法．频率高于16000 Hz 的声波称为超声波．高频率的超声波传入介质，在介质中产生相同频率的疏密交替，对分散相产生很大撕碎力，从而达到分散效果。此法操作简单，

效率高，经常用作胶体分散及乳状液的制备。

③ 胶溶法． 胶溶法是把暂时聚集在一起的胶体粒子重新分散而成溶胶。例如，氢氧化铁、氢氧化铝等的沉淀实际上是胶体质点的聚集体，由于制备时缺少稳定剂，故胶体质点聚在一起而沉淀。此时若加入少量电解质，胶体质点因吸附离子而带电，沉淀便会在适当地搅拌下重新分散成溶胶。

有时质点聚集成沉淀是因为电解质过多，设法洗去过量的电解质也会使沉淀转化成溶胶．利用这些方法使沉淀转化成溶胶的过程称为胶溶作用，胶溶作用只能用于新鲜的沉淀。若沉淀放置过久，小粒经过老化，出现粒子间的连接或变成了大的粒子，就不能利用胶溶作用来达到重新分散的目的。

2．凝聚法

主要有化学反应法及更换介质法。此法的基本原则是形成分子分散的过饱和溶液，控制条件，使不溶物在成胶体质点的大小时析出。此法与分散法相比不仅在能量上有利，而且可以制成高分散度的胶体。

① 化学反应法． 凡能生成不溶物的复分解反应、水解反应以及氧化还原反应等皆可用来制备溶胶，由于离子的浓度对溶胶的稳定性有直接影响，在制备溶胶时要注意控制电解质的浓度．

② 改换介质法． 此法系利用同一种物质在不同溶剂中溶解度相差悬殊的特性，使溶解于良溶剂中的溶质，在加入不良溶剂后，因其溶解度下降而以胶体粒子的大小析出，形成溶胶．此法制作溶胶方法简便，但得到的胶体粒子不太细。

在溶胶中，分散相质点很小，这就使得溶胶具有许多与小分子溶液和粗分散体系不同的性质。这些性质主要有动力性质（包括布朗运动、扩散与沉降等）、光学性质（包括光散射现象等）、流变性质、电性质、表面性质以及由诸多性质所决定的稳定性。本书内已安排有一些专门的实验，讨论和验证上述的一些胶体体

系的性质。本实验中只安排了一些小实验以使读者有感性认识。

根据胶体体系的动力性质可知，强烈的布朗运动使得溶胶分散相质点不易沉降，而具有一定的动力稳定性。但是由于分散相有大的相界面，故又有强烈的聚结趋势，因而这种体系又是热力学不稳定体系。此外，由于多种原因胶体质点表面常带有电荷，带有相同符号电荷的质点不易聚结，从而提高了体系的稳定性。带电质点对电解质十分敏感，在电解质作用下胶体质点因聚结而下沉的现象称为聚沉。在指定条件下使某溶胶聚沉时，电解质的最低浓度称为聚沉值，聚沉值常用 $mmol \cdot l^{-1}$表示。

影响聚沉的主要因素有反离子的价数、离子的大小及同号离子的作用等。一般来说，反离子价数越高，聚沉效率越高，聚沉值越小，聚沉值大致与反离子价数的 6 次方成反比。同价无机小离子的聚沉能力常随其水化半径增大而减小，这一顺序称为感胶离子序。与胶体质点带有同号电荷的 2 价或高价离子对胶体体系常有稳定作用，即使该体系的聚沉值有所增加。此外，当使用高价或大离子聚沉时，少量的电解质可使溶胶聚沉；电解质浓度大时，聚沉形成的沉淀物又重新分散；浓度再提高时，又可使溶胶聚沉。这种现象称为不规则聚沉。不规则聚沉的原因是，低浓度的高价反离子使溶胶聚沉后，增大反离子浓度，它们在质点上强烈吸附使其带有反离子符号的电荷而重新稳定；继续增大电解质浓度，重新稳定的胶体质点的反离子又可使其聚沉。

向溶胶中加入少量的高分子化合物时常使稳定性降低或破坏，这种作用前者称为敏化作用，后者称为絮凝作用。但是，当加入的高分子化合物浓度较大时，则常可提高溶胶的稳定性，这种作用称为高分子的保护作用。一般认为，絮凝作用的机理是吸附在质点表面上的高分子长链可能同时吸附在其它质点的空白表面上，从而将多个质点拉在一起，导致絮凝。而高分子浓度大时质点表面可完全被吸附的高分子化合物覆盖，质点间不再能被拉扯到一起，从而产生保护作用。

【仪器药品】

72型分光光度计，显微镜（带暗视场聚光镜），3—5mW 氦氖激光管。

滴定管，烧杯，试管，量筒，锥形瓶，移液管。

三氯化铁，氢氧化钠，偏钒酸铵，硫黄粉，乙醇（95%），松香，硫酸，硫代硫酸钠，硝酸银，碘化钾，碳酸钾，铁氰化钾，硝酸钾，硝酸钡，硝酸铝，活性白土，水解聚丙烯酰胺，火棉胶，硫酸钾。

【实验步骤】

1. 溶胶的制备

① 胶溶法

●氢氧化铁（$Fe(OH)_3$）溶胶的制备。取 10 ml 20% $FeCl_3$ 放在小烧杯中，加水稀释到 100 ml，然后用滴管逐滴加入 10% NH_4OH 到稍微过量为止。过滤生成的 $Fe(OH)_3$沉淀，用蒸馏水洗涤数次。将沉淀放入另一烧杯中，加 10 ml 蒸馏水，再用滴管滴加约10 滴左右的20% $FeCl_3$溶液，并用小火加热，最后得到棕红透明的 $Fe(OH)_3$溶胶。

●五氧化二钒(V_2O_5)溶胶的制备。用台秤称取 2g 偏钒酸铵置于研钵中，加入少量浓盐酸（约 4 ml）并研磨之。生成的 V_2O_5 沉淀转移到滤纸上并用蒸馏水洗，直到有棕红色的 V_2O_5 溶胶透过滤纸时为止。然后将 V_2O_5沉淀用蒸馏水冲洗到烧杯中，不久便有棕色的五氧化二钒溶胶生成。将此溶胶加热可提高其分散度。V_2O_5溶胶的胶粒形状是棒状的，在轻轻搅动时，可观察到丝状的流动形式出现，这也证明胶粒是棒状的。

② 改换介质法

●硫溶胶的制备。取少量硫黄放在试管中加2ml 酒精，加热至沸腾，使硫黄充分溶解。趁热将上部清液倒入盛有 20ml

水的烧杯中，并搅动之，得到硫溶胶。注意观察出现的现象。

●松香溶胶的制备。配制2%的松香-乙醇溶液，用滴管将溶液逐滴地液入到盛有蒸馏水的烧杯中，同时剧烈搅拌，可得到半透明的溶胶。如果发现有较大的质点，须将溶胶再过滤1次，然后观察所得的结果。

③ 化学反应法

●硫溶胶的制备(氧化还原法)。取1ml浓度为$1mol\cdot l^{-1}$的H_2SO_4和1ml浓度为$1mol\cdot l^{-1}$的$Na_2S_2O_3$溶液，然后将两溶液各冲稀到10ml后混合，待观察到溶液开始混浊时倒入一干净的试管，透过光线观察溶胶颜色的变化。当溶胶混浊增加到盖住颜色时（约需几分钟），再把溶液冲稀一倍继续观察溶胶的颜色变化。记下溶胶颜色随时间变化的情况。

●氢氧化铁溶胶的制备（水解法）。在一个500ml的烧杯中加入250ml蒸馏水并加热至沸腾，在不断搅拌下滴加1ml 34%的$FeCl_3$溶液，溶液变成暗红棕色的$Fe(OH)_3$溶胶。然后对此溶胶进行渗析，除去电解质杂质。渗析的方法是按下列步骤先做一个渗析用的火棉胶袋：将一个500ml的锥形瓶洗净烘干，将火棉胶液倒入锥形瓶中，倾斜锥形瓶并慢慢地转动，使锥形瓶均匀地沾上一层胶液，然后倒出过剩的火棉胶。当火棉胶干后（指不沾手），将瓶口的胶膜剥离开一小部分，从此剥离口慢慢地加入蒸馏水，胶袋逐渐与瓶壁剥离。取出胶袋，在蒸馏水中浸泡数小时。

将上面制备的$Fe(OH)_3$溶胶倒入火棉胶袋，并悬挂在盛有蒸馏水的大烧杯中，每小时换一次蒸馏水，直到用$0.1mol\cdot l^{-1}$ $AgNO_3$溶液检验水中无Cl^-时渗析便可结束。

●硫化砷溶胶的制备。取100ml $0.01mol\cdot l^{-1}$的As_2O_3溶液与100ml新配制的H_2S饱和水溶液在烧杯中混和并搅拌。然后将溶胶煮沸2—3min，以除去过量的H_2S。将此As_2S_3溶胶倒入锥形瓶中保存待用（As_2S_3溶胶的制备最好在通风橱中进行）。

●碘化银（AgI）溶胶的制备（复分解法）。在两锥形瓶中分别准确地加入 5ml 0.02mol·l⁻¹ KI 和 5ml 的 0.02mol·l⁻¹ $AgNO_3$溶液，在盛有 KI 溶液的瓶中再准确地用滴定管滴加4.5ml 0.02mol·l⁻¹ $AgNO_3$ 溶液。在另一盛有 $AgNO_3$溶液的瓶中再准确地滴加 4.5ml 0.02mol·l⁻¹ KI 溶液。观察此两锥形瓶中 AgI 溶胶透射光及散射光颜色的变化。

●金溶胶的制备（氧化还原法）。用浓度为 0.36mol·l⁻¹ 的碳酸钾溶液中和 5ml 的金氯酸溶液（浓度为每升溶液含 6g $HAuCl_4·4H_2O$），到中性或弱碱性时加水稀释到100ml，并加热至沸。然后逐滴滴加新配制的丹宁溶液（1%），直到溶液出现红色为止。反应可用以下反应方程式表示：

$$HAuCl_4 + 2K_2CO_3 \longrightarrow HAuO_2 + 2CO_2 + 4KCl$$

$$2HAuO_2 + C_{76}H_{52}O_{46} \longrightarrow 2Au + H_2O + C_{76}H_{52}O_{49}$$

另一种制备金溶胶的方法是将 120ml 蒸馏水在烧杯中加热至沸腾，然后加入 2.5ml 金氯酸溶液（浓度同前）和 2.5ml 碳酸钾溶液（浓度为0.1mol·l⁻¹），使溶液继续沸腾，再用移液管迅速加入4ml 甲醛溶液（此甲醛溶液是用0.3ml 40%的甲醛溶液，用水冲稀到100ml 制备的），同时不断地搅拌。大约 30s 后反应开始，溶液先变淡紫色，然后变成深红色，连续搅拌直到红色出现。

●银溶胶的制备。取 100ml 蒸馏水加入 4ml 0.1 mol·l⁻¹ $AgNO_3$ 溶液，然后再加1—2ml 的1%丹宁酸溶液，将它们混匀并加热到70—80℃，然后加入 2ml 的1% Na_2CO_3溶液不断地搅拌，Ag_2CO_3被丹宁酸还原成 Ag，生成茶色的 Ag 溶胶。

2. Tyndall 现象和 Brown 运动的定性观察

① Tyndall 现象的观察

将一束光线通过胶体溶液，在与光束前进方向相垂直的侧向上观察，可以看到一个混浊发亮的光柱，这种乳光现象被称作 Tyndall 现象，它是胶体粒子强烈散射光线的结果。

观察 Tyndall 现象的装置可以是很简单的：在一分为两格的

暗盒中，一格内装一普通大瓦数白炽灯，正对灯泡方向的隔板上开一小孔；另一格的上方开一直径略大于通试管的孔，试管插入时应正在隔板小孔的前方；侧向开一观察孔。实验时将溶胶加入试管中，插入暗盒上方孔内，从侧孔观察即可。若使用3—5 mW激光管更为方便，不加暗盒即可观察。

本实验观察前述已制备好的松香溶胶和AgI溶胶的Tyndall现象。

② Brown运动的观察

用暗视野显微镜可以观察到胶体质点的光散射及Brown运动。其具体方法是：在一干净的凹形载片上，放几滴制备好的金溶胶、银溶胶或V_2O_5溶胶（注意，所滴溶胶要稀释到合适的浓度才利于观察），盖上玻璃盖片，注意应避免有气泡；然后在带有暗视野的显微镜下进行观察，可以看到溶胶质点所发出的散射光点，在不停地作Brown运动。若图像不清晰，则最好用油镜头进行观察。

3. 溶胶的稳定性

① 聚沉值的测定

测定聚沉值的溶胶一般都应经渗析纯化。根据使溶胶刚发生聚沉时所需电解质溶液的体积V_1、电解质溶液的浓度c和溶胶的体积V_2可计算出聚沉值

$$聚沉值=\frac{cV_1}{V_1+V_2}$$

● $Fe(OH)_3$溶胶聚沉值的测定。用移液管向3个干净并烘干的100ml锥形瓶中各移入10ml经过渗析的$Fe(OH)_3$溶胶，然后分别以NaCl溶液（$0.2mol\cdot l^{-1}$）、Na_2SO_4溶液（$0.02mol\cdot l^{-1}$）及$K_3[Fe(CN)_6]$溶液（$0.001mol\cdot l^{-1}$）滴定锥形瓶中的$Fe(OH)_3$溶胶。每滴1滴电解质溶液，都必须充分搅动，直到溶胶刚刚产生浑浊为止。记下此时所需各电解质溶液的体积数，计算聚沉值。

● As_2S_3溶胶聚沉值的测定。将前面已制好的As_2S_3溶

胶用移液管分别取出10ml放到5个干净的100ml锥形瓶中，以浓度均为$0.5mol\cdot l^{-1}$的 $AlCl_3$、$BaCl_2$、$NaCl$、Na_2SO_4、Na_2HPO_4等的溶液分别滴定 As_2S_3溶胶，直到 As_2S_3溶胶刚变浑混时，记下此时所需电解质的毫升数。计算聚沉值。

② 溶胶的相互聚沉作用

一般来说电性相同的胶体相互混合后胶体的稳定性没有变化（有例外）。但若将电性相反的两种胶体混合，则发生聚沉这种现象称作互沉现象。聚沉的程度与两种胶体混合的比例有关：在等电点附近沉淀最完全；若两种胶体比例相差很大，沉淀则不完全。上述现象的主要原因是电荷的相互中和；此外，两种胶体上的稳定剂也可能相互作用形成沉淀，从而破坏了胶体的稳定性。胶体的互沉现象并不限于疏液胶体，缔合胶体、大分子胶体等皆有此性质。

●取 10ml As_2S_3 溶胶（见本实验1中③）放入一干净的试管中，再加入 10ml 已渗析过的氢氧化铁溶胶，观察 As_2S_3溶胶出现的变化和氢氧化铁溶胶的凝聚现象，并记录之。

●取本实验中（1中③）制备的两种 AgI 溶胶各 5ml，在试管中混合，观察 AgI 溶胶的互沉现象并记录之。

●取 5ml 红色金溶胶（见1中③）放入一干净的试管，再加入 5ml 已渗析过的氢氧化铁溶胶并摇匀，观察金溶胶的颜色变化及氢氧化铁溶胶的凝聚现象。

③ 保护作用

在溶胶中加入少量亲液胶体或缔合胶体，使溶胶对电解质的稳定性显著提高的现象称为保护作用。

选取5ml前面实验中所制备的溶胶，如 $Fe(OH)_3$溶胶、As_2S_3溶胶等，分别与1%明胶溶液5ml混合均匀。按实验3.1中的方法测定各种电解质对溶胶的聚沉值，并与未加明胶时得到的聚沉值相比较。

④ 高分子化合物的絮凝作用

许多高分子化合物能直接引起溶胶聚沉，称此为高分子的絮凝作用。能起絮凝作用的高分子叫高分子絮凝剂。早期使用的高分子絮凝剂多是高分子电解质，它们的作用主要是电性中和。若高分子电解质的大离子与胶体所带电荷相反，则能发生互沉作用，有时也会由于电性中和而促进其它电解质的聚沉作用。后来发现，电性中和作用并非高分子絮凝作用的唯一因素，一些非离子型高分子（如聚氧乙烯，聚乙烯醇），甚至某些带同号电荷的高分子电解质，也能对胶体起絮凝作用。其原因是高分子浓度较稀时，吸附在质点表面的高分子长链可能同时吸附在另一质点表面上，以“搭桥”的方式将2个或更多的质点拉在一起导致絮凝。

●聚丙烯酰胺对白土悬浮液的絮凝。取4个10ml的量筒，各加5ml浓度为1%的活性白土悬浮液；然后分别加入浓度为0.1%的聚丙烯酰胺溶液，其量依次为5ml、1ml、0.5ml、0ml，摇匀静置观察各试管中白土絮凝情况，并记录之。

●水解聚丙烯酰胺（HPAM）对AgI溶胶的絮凝作用。取0.01mol·l^{-1} KI溶液90ml，用滴定管慢慢滴入100ml浓度为0.01mol·l^{-1} $AgNO_3$溶液，并充分搅拌均匀。取10支25ml具塞量筒，分别用移液管移入20ml上面制备的AgI溶胶，再分别加0.1ml、0.2ml、0.5ml、0.7ml、0.8ml、1.0ml、1.2ml、1.4ml……浓度为0.02%水解聚丙烯酰胺溶液（分子量$M\sim10^6$），然后在每支量筒中加蒸馏水至满刻度。将塞子塞紧后，各支量筒上下倒置约10次，静置1h；从液面下（靠底部约2cm处）吸取5ml量筒内液体，用72型分光光度计测定每一量筒内液体的吸光度（用420nm波长，以蒸馏水为空白液）。

由于高分子的最佳絮凝浓度与所用的水解聚丙烯酰胺的分子量大小、水解度、所用溶胶的性质及浓度有关，因而所加入的水解聚丙烯酰胺的量，要因条件而异，作适当变动。

【结果处理】

1. 根据实验结果总结制备溶胶的方法。

2. 求出各电解质对溶胶的聚沉值的作用进而讨论电解质反离子价数对溶胶聚沉的影响。

3. 以水解聚丙烯酰胺（HPAM）浓度为横坐标，絮凝效率A_r为纵坐标作图，求出最佳絮凝值。

$$A_r = \frac{\text{加 HPAM 后溶胶的吸光度}}{\text{未加 HPAM 溶胶的吸光度}}$$

4. 详细记录各实验中观察到的现象，并加以解释。

5. 结果讨论亲液胶体的保护作用及高分子对溶胶的絮凝

【参考资料】

[1] 周祖康、顾惕人、马季铭，"胶体化学基础"，北京大学出版社（1987）。

[2] Crockford, H.D., 等，"物理化学实验"，郝润蓉等译，北京人民教育出版社（1980）。

实验39　乳状液的制备和性质

【实验目的】

用多种乳化剂制备不同类型的乳状液，并学习鉴别乳状液类型的基本方法，了解乳状液的基本性质。

【基本原理】

乳状液是一种分散体系，它是由一种或一种以上的液体以液珠的形式均匀地分散于另一种与它们不相混溶的液体中而形成的。通常将以液珠形式存在的一相称为内相（或分散相，不连续相），另一相称为外相（或分散介质，连续相）。

通常的乳状液一相为水或水溶液（简称为水相），另一相是有机相（简称为油相）。外相为水相，内相为油相的乳状液称为水包油型乳状液，以 O/W 表示。反之则为油包水型乳状液，以 W/O 表示。

为使乳状液稳定要加入的第三种物质（多为表面活性剂），称为乳化剂。乳化剂的性质常能决定乳状液的类型，如碱金属皂可使 O/W 型稳定，而碱土金属皂可使 W/O 型稳定。有时将乳化剂的亲水、亲油性质用 HLB 值表示，此值越大亲水性越强。HLB 值在 3—6 间的乳化剂可使 W/O 型乳状液稳定，HLB 值在 8—18 间的乳化剂可使 O/W 型乳状液稳定。欲使某液体形成一定类型的乳状液，对乳化剂的 HLB 有一定要求。当几种乳化剂混合使用时，混合乳化剂的 HLB 值和单个乳化剂的 HLB 值有下述关系

$$\text{混合乳化剂 HLB} = \frac{ax + by + cz + \cdots\cdots}{x + y + z + \cdots\cdots}$$

式中：a、b、c……表示各单个乳化剂的 HLB 值，x、y、z……表示各单个乳化剂在混合乳化剂中占的重量百分数。

鉴别乳状液类型的简便方法有

① 染色法。选择一种只溶于水（或只溶于油）的染料加入乳状液中，充分振荡后，观察内相和外相的染色情况，再根据染料的性质判断乳状液的类型。如，苏丹Ⅲ是溶于油的染料，加入乳状液中若能使内相着色，则为 O/W 型乳状液。

② 稀释法。乳状液易于与其外相相同的液体混合。将 1 滴乳状液滴入水中，若很快混合则为 O/W 型。

③ 电导法。O/W 型乳状液比 W/O 型乳状液导电能力强。

乳状液的界面自由能大，是热力学不稳定体系。即使加入乳化剂，也只能相对地提高乳状液的稳定性。

用各种方法使稳定的乳状液分层、絮凝或将分散介质、分散相完全分开统称为破乳。

【仪器药品】

直流电源，毫安表，显微镜，离心机，搅拌器。

试管，烧杯，量筒，表皿，测生存时间用移液管，离心试管，锥形瓶，滴定管。

十二烷基硫酸钠，甲苯，Tween-20，明胶，氢氧化钠，椰子油，油酸，油酸钠，机油，丙酮，橄榄油，苏丹Ⅲ，煤油，碳酸钙（粉状），硝化纤维，乙酸戊酯，甘油，二硫化碳，硼砂，蜂蜡，液体石蜡，石油醚，Span-20，十六碳醇，硬脂酸锌，三氯化铝，氯化钡，TritonX-100，三乙醇胺，酒精，氯化钠，盐酸，正丁醇（或正戊醇）。

【实验步骤】

1. 乳状液的制备

① 在20ml试管中加入2%的十二烷基硫酸钠的水溶液5ml，逐滴加入甲苯，每加入约0.5ml摇动半分钟，至加入5ml为止。观察所得乳状液的外观，滴一小滴在玻璃载片上，用显微镜(2×10)观察之。

② 在20ml试管中加入2%的Tween-20 水溶液5ml，逐滴加入甲苯，随时摇动，至加入5ml为止。在显微镜下观察乳状液状况。

③ 在20ml试管中加入1%明胶水溶液5ml，在水浴上加热至40℃，将5ml甲苯分数次加入，并激烈摇动。观察所得乳状液外观，静置1—2h后再观察之。

④ 瞬间成皂法

● 在试管中加入0.1mol·l^{-1}NaOH水溶液 5ml，逐滴加入2ml椰子油，稍加摇动观察之。

● 在试管中加入0.1mol·l^{-1} NaOH水溶液5ml，逐滴加入5ml 0.9%的油酸钠水溶液5ml，逐滴加入甲苯5ml，观察之。比较以上二种乳状液的稳定性。

⑤ 改换介质法

● 取 1% 的机油-丙酮溶液 3ml，在摇动下加入 10ml 的水中。观察所得的乳状液。

● 取 1%的橄榄油-丙酮溶液 3ml，在强烈搅拌下逐滴加入12ml水中。观察之。

⑥ 浓乳状液的制备。在100ml刻度量筒中加入1ml5%的油酸钠水溶液，从滴定管中逐滴加入用苏丹Ⅲ染色的煤油，用力摇动（或搅拌）。加煤油的速度要极慢，不使煤油积累在乳状液的表面上。直至有约0.5ml煤油不再被乳化时，停止加煤油。记下被1ml油酸钠溶液所乳化的煤油体积V，按下式计算乳状液的体积浓度c

$$c=[V/(V+1)]100\%$$

⑦ 粉末乳化剂的应用。在10ml试管中加入5ml 甲苯，加入1—1.5ml水及0.3—0.5g $CaCO_3$的极细粉末，猛烈摇动。观察所

得乳状液。

⑧ 透明及彩色乳状液的制备。在20ml试管中加入20%的硝化纤维-乙酸戊酯溶液4ml，逐滴加入4ml甘油，不时激烈摇动。观察所得乳状液的颜色。再加入2mlCS_2，摇动后观察之。然后再加入适量甘油使其变得较稠，再逐滴加入CS_2，激烈摇动，直至有颜色出现。继续加入CS_2，可观察到颜色的变化。再逐渐加入乙酸戊酯，又可看到相反的颜色变化。

⑨ 冷霜的制备。取0.25g硼砂溶于10ml水中，另取4.5g蜂蜡溶于10g液体石蜡中（需加热方可溶）。当蜂蜡溶液尚未冷却时，在激烈搅拌下将蜂蜡溶液滴入硼砂水溶液中，冷却后即得冷霜，若加入适量香精效果更佳。

2．混合乳化剂的使用

① 在20ml试管中加入5ml石油醚，逐滴加入2ml 2%的Tween-20水溶液，摇动1 min。在另一试管中加入5ml石油醚，逐滴加入0.5ml 2%的Tween-20水溶液和1.5ml 2%的Span-20水溶液，摇动1min。比较二试管中乳状液的乳化效果和稳定性。

② 在试管中加入5ml 1%的十二烷基硫酸钠水溶液，激烈摇动下逐滴加入5ml甲苯，再摇动1 min。在另一试管中加入5ml 1%的十二烷基硫酸钠水溶液，在激烈摇动下逐滴加入5ml 9%的十六醇-甲苯溶液，再摇动1min。比较以上两种情况的乳化效果和乳状液的稳定性。

③ 已知欲使甲苯形成O/W型乳状液，要求乳化剂的适宜HLB值为12.5。现有油酸钠（HLB值为18）和Span-20(HLB值为8.6）两种乳化剂，通过试验比较单独使用和混合使用时的效果，每次均取10ml 2%的乳化剂水溶液，在摇动下向其中滴加5ml甲苯，加完后再摇动1min。

- 10ml 2%油酸钠水溶液中滴加5ml甲苯；
- 10ml 2%Span-20水溶液中滴加5ml甲苯；
- 10ml 2%油酸钠和2%Span-20的水溶液混合物中滴加

5ml甲苯。油酸钠和Span-20溶液各取的体积按基本原理中所述公式计算。

比较以上3种情况的乳化效果和所得乳状液的稳定性。

3. 乳状液类型的鉴别

① 用实验步骤1中②所制备的乳状液，依下述两种方法鉴别其类型。

● 在两小表皿中分别加入少许水和甲苯，滴1滴乳状液于其中，观察乳状液滴与水或甲苯的混合情况，判断乳状液的类型。

● 在试管中加入乳状液5ml，加入5滴苏丹Ⅲ的甲苯溶液，激烈摇动1min。滴一小滴此液在玻璃载片上，在显微镜下观察分散相和分散介质的着色情况，判断乳状液的类型。

② 将2g干燥的硬脂酸锌在加热下溶于10ml石油醚中，冷却后在激烈摇动下加入10滴（约0.5ml）水。用3中①的两种方法判断所得乳状液的类型。

4. 乳状液的变型

① 由于O/W型乳状液导电性比W/O型好，故用电导法研究乳状液的变型较为方便，其线路图如图39-1所示。

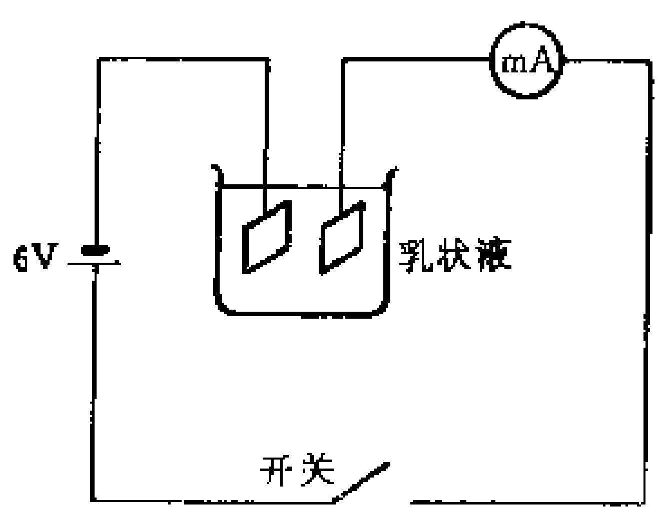


图39-1 测定乳状液类型的简单电导装置

在试管中加入10ml 2%的油酸钠水溶液，在摇动下逐滴加入10ml甲苯，再加入约0.2gNaCl以增加导电能力。将所得乳状液倒入图39-1中的烧杯中，接通线路测电流值。

将乳状液再倒回试管中，加入1滴$AlCl_3$的饱和水溶液，充分摇动后倒回烧杯，接通电路测电流值，与未加$AlCl_3$时作比较。逐渐加大$AlCl_3$用量，再测电流值，直至电流为零或最小。

② 取实验步骤1中①所制备的乳状液，用稀释法判断其类型。向5ml此乳状液中加入2—3滴$0.25mol\cdot l^{-1}$的$BaCl_2$水溶液，充分摇动后再用稀释法判断其类型。

③ 取10ml 0.1%的NaOH水溶液，逐滴加入10ml 0.9%的油酸-甲苯溶液，并不时摇动，用染色法判断所得乳状液的类型。取此乳状液5ml，逐滴加入40% $AlCl_3$水溶液，充分摇动后再用染色法判断类型。

5．乳状液的稳定性

① 离心分离法比较乳状液的稳定性

● 在一小烧杯中加入5ml 1%油酸钠水溶液，在固定的转速下搅拌，逐滴加入5ml甲苯，1min加完，再继续搅拌4min。

● 在另一烧杯中加入5ml 0.5%NaOH水溶液，用与5中①-1相同的条件加入5ml 0.5%油酸-甲苯溶液。

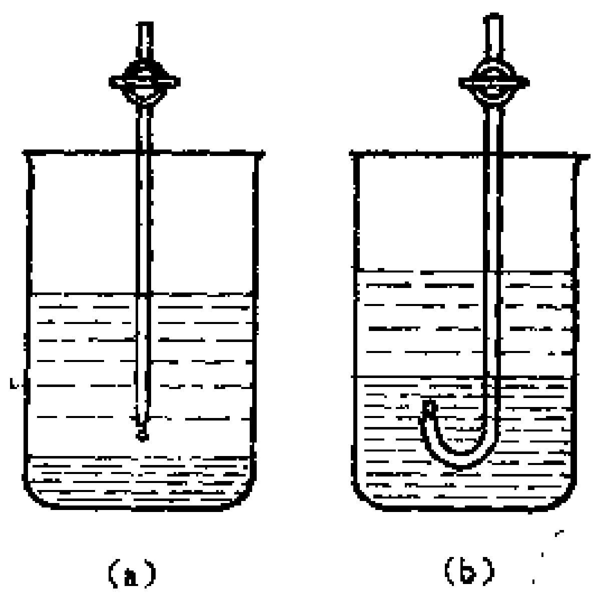


图39-2 测定生存时间装置的示意图

将上二乳状液分别倒入2支离心试管中，在2000rpm条件下离心0.5min、1min和3min后观察分层情况，比较它们的稳定性。

② 生存时间法比较乳状液的稳定性

生存时间是指分散相液滴在分散相和分散介质界面上稳定存在（即分散相液滴未并入分散相）的时间，用生存时间的长短可比较乳状液的稳定性。

具体方法如下，若分散相密度大于分散介质密度，在一小烧杯中放一层分散相的液体，上面倒入一层分散介质的液体。在一带活塞的储液管中吸入一些分散相液体，将储液管下端插入分散介质内，在保持稳定的条件下，缓慢地扭动活塞，当一滴液体滴入时开始计时，测液滴在界面上存在的时间（图39-2a）。测定10—20滴的结果取平均值。

若分散介质密度大于分散相的密度，可按图39-2b进行。

在50ml小烧杯中放入10ml 1%十二烷基硫酸钠水溶液，开动搅拌器．在1min内滴入5ml甲苯。再搅拌4min。

按同样的方法制备1% Tween-20，Span-20和TritonX-100为乳化剂的乳状液。放置半小时比较分层情况。

分别测定甲苯在4种乳化剂水溶液中的生存时间。

③ 根据液珠大小分布情况比较乳状液的稳定性

用显微镜法测定液珠大小分布直观方便。方法是，将乳状液用分散介质冲稀至合适的浓度（如$\phi=0.05$左右），取1ml乳状液与1ml 10%明胶液（做固定液用）混合，滴一滴在载片上用适当倍数的显微镜观察。目镜标尺事先要用标准刻度尺校正，数300—500个液珠，统计出<1μm，1—2μm，2—3μm，…>10μm的液珠之数目。一般来说液珠越小，越均匀，体系就越稳定。

以剂在油中法，剂在水中法和瞬间成皂法3种乳化剂加入方法制备相同组成的乳状液。用离心法和显微镜测定液珠大小分布来比较它们的稳定性。

● 在小烧杯中放入17ml水，搅拌下将0.5g三乙醇胺，0.5g油酸和7.2g液体石蜡混合液1min内加入，再搅拌4min（剂在油中法）。

● 在小烧杯中放入0.5g三乙醇胺，0.5g油酸和17ml水，

与5中③-1相同条件加入7.2g液体石蜡(剂在水中法)。

●在小烧杯中加入0.5g三乙醇胺和17ml水与5中③-1相同的条件下加入0.5g油酸和9.2g液体石蜡的混合液(瞬间成皂法)。

将3个乳状液用离心机在2000rpm下离心，观察1、2、3min后分层情况。

在显微镜下测定3种乳状液液珠大小分布情况，画出分布曲线。并与离心法得的结果作比较。显微镜的使用及目镜标尺的校正参看本实验后附录。

6．乳状液的破坏(破乳)

① 电解质的影响.在激烈搅拌下将3ml 1%的橄榄油-酒精溶液逐滴加入30ml水中，得到较稳定的乳状液。在3个50ml锥形瓶中各加入上述乳状液10ml，分别用0.1mol·l^{-1} NaCl，0.025mol·l^{-1} $BaCl_2$，0.00033mol·l^{-1} $AlCl_3$滴定至开始分层，记下所耗电解质溶液体积．计算使此种乳状液破坏所需的各电解质最小浓度，并求出此3个最小浓度之比值。

② 向10ml 0.1mol·l^{-1} NaOH水溶液中滴入10滴椰子油，摇动后得到稳定的乳状液。取此乳状液5ml加入5—10滴10%HCl，摇动后静置观察乳状液破坏情况。

③ 取6中②所得乳状液5ml，加入2ml正丁醇或正戊醇，充分摇动后静置观察。

附注：实验步骤中所用各种药品的浓度和数量常因药品的规格、批号不同而异，教师在开始实验前要认真预做，以效果最佳之值为准。

【结果处理】

1．指出所制备的各种乳状液内相，外相及乳化剂各是什么。

2．分析各乳状液变型的原因，说明判断类型各种方法的根据。

3. 分析各乳状液破坏的原因。

4. 分析所安排实验所得的结果。

【参考资料】

[1] 周祖康，顾惕人，马季铭编，"胶体化学基础"，北京大学出版社（1987）。

[2] P.贝歇尔，"乳状液——理论与实践"（北京大学化学系胶体化学教研室译），科学出版社（1978）。

实验39-附录　光学显微镜

【原理和构造】

显微镜主要由物镜与目镜组成。目镜与物镜由许多个透镜组成，每组透镜的作用只相当于一个凸透镜。对着物体的一组透镜叫物镜，对着眼睛的一组叫目镜。如果物体放在凸透镜1—2倍焦距之间的某一位置，则在透镜的另一侧得到另一个倒立的比原物体大的实像，如图39-3所示。

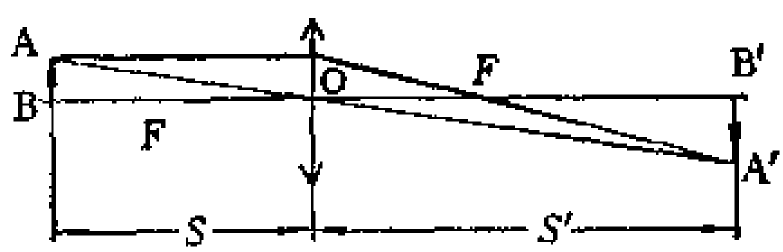


图39-3　物镜成像情况

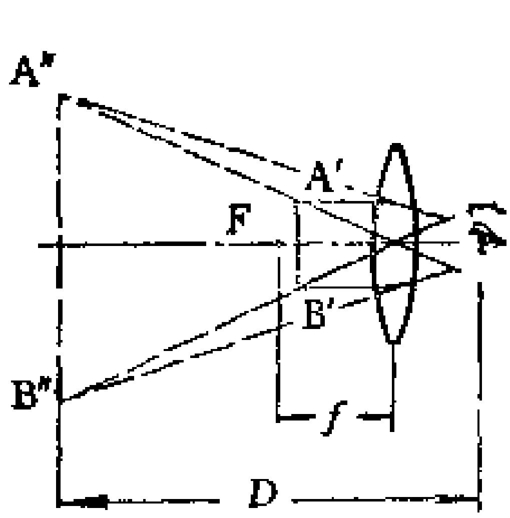


图39-4　目镜成像情况

物镜所成的实像A′B′正好在显微镜目镜的焦点之内，在透镜的同侧比物体稍远的地方将形成一个放大的正立着的虚像A″B″，这就是目镜的成像（见图39-4）。

物镜的作用是将样品作第一次放大，而目镜则将第一次放大的像作第二次放大。所以，显微镜的放大倍数等于物镜与目镜放大倍数的乘积。普通显微镜的最高放大倍数约为1500倍。

显微镜的构造如图39-5所示。

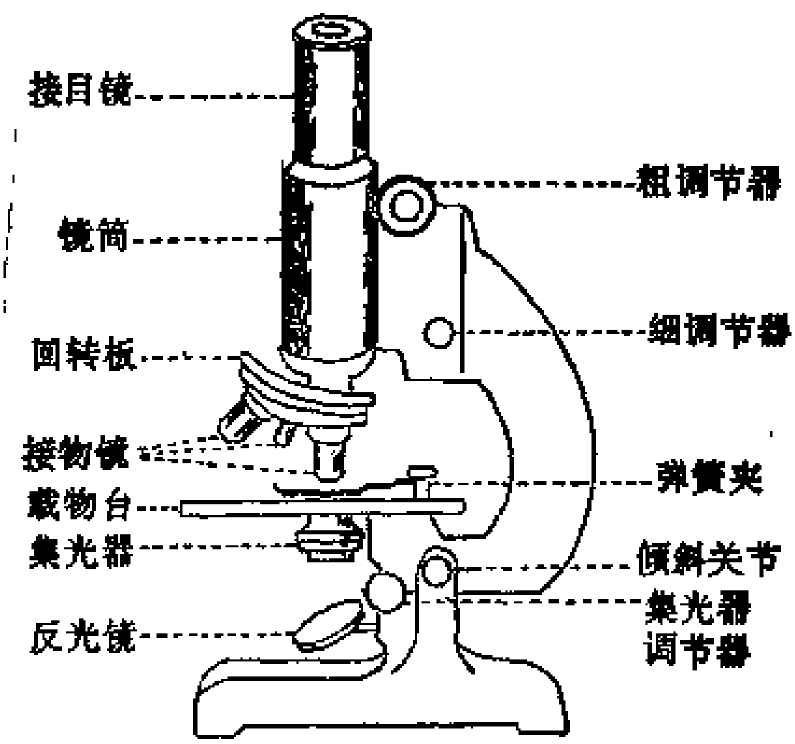


图39-5 显微镜的构造

【使用方法】

1．根据放大倍数的需要，安装适当的物镜与目镜。

2．对光。转动物镜回转板，使低倍物镜与镜筒成一直线，并正对着通光孔。调节好集光器与反光镜的角度，使视野明亮。

3．将载物片放在载物台上，载片的两端用压片夹紧，并注意使欲观察的样品部位对正通光孔。

4．低倍镜观察。先调节粗调旋扭，使镜筒下降到物镜距载片2—3mm为止，然后用左眼向目镜里看，并反方向转动粗调旋

扭，使镜筒缓慢上升，直到看到物像为止。这样，才能防止物镜接触载片。若物像不很清楚，可来回转动细调旋扭1—2次，调节到物像清楚为止。如果物像不在视野中央，就一面从目镜观察，一面用手移动载片，选择一个适当部分移入视野中央。应当注意的是，我们看到的物像是倒像，所以在镜中看到的物像的移动方向跟载片移动的实际方向是正相反的。

5．高倍镜的使用。在低倍镜下看不清楚物体的细微构造时，就需要用高倍镜进一步放大。先在低倍镜下选择一个目标移到视野正中央，作为放大的对象，然后再转动物镜回转板，把低倍镜移开，让高倍物镜对准通光孔，用左眼从目镜观察，同时转动细调旋扭，使镜筒略微移动，直至看清楚为止。

6．油镜头的使用。对于需高倍放大的样品，为提高分辨率，可使用油镜头。将物镜头升高，取下载物片，在集光器上滴2—3滴香柏油，然后放上载片，使片的下面与油相接，防止出现气泡。在载片的样品上加盖玻片，滴1滴香柏油在盖片上，慢慢降下镜筒，使物镜前端与油接触而未碰到盖片，这一步操作要非常仔细。细心调节细调节器，以得到清晰的像。观察完后，升起镜筒，用镜头纸蘸二甲苯将油迹擦净，千万不要碰伤镜头。

实验40 微小乳状液的制备和粒子大小的测定

【实验目的】

通过实验，了解微小乳状液制备条件和掌握制备微小乳状液方法。了解用离心沉降测定粒子大小的原理和实验方法。

【基本原理】

乳状液和微乳状液是分散体系中应用较广的两个体系。微乳状液颗粒较小（$d<0.1\mu m$），可自发形成，是热力学稳定体系。但它的缺点是表面活性剂用量大，而且体系用介质稀释时，微乳状液极易遭到破坏。乳状液虽然表面活性剂用量小，但颗粒较大，是热力学不稳定体系。其不稳定性表现是：① 絮凝：液滴互相接近时由于质点间范氏力作用而发生絮凝．但絮凝是可逆的，轻轻摇动，絮凝液滴可重新分散．② 合并：两个或多个液滴互相接近时发生液滴合并，或已絮凝液滴合并。此过程如果继续，最后可导致体系分成油-水两层，乳状液完全破坏。③ 分层：分散相和连续相由于密度不同而发生液滴下沉或上浮现象，其结果是液滴密集于下层或上层，液滴在体系中分布不均匀。关于液滴合并问题，已有大量研究工作．现在解决这个问题的最好方法是采用乳化剂的复配（如用Tween型和Span 型或离子型表面活性剂和高碳醇复配），在油-水界面上形成强度较大的界面膜。解决乳状液分层的关键是液滴大小，液滴变小，扩散作用增加。液滴越小，扩散速度越大。扩散作用使质点由不均匀分布到均匀分布。因此，液滴直径变小到一定程度，由沉降作用造成体系的不

均匀基本上可被扩散作用消除。正因为如此，80年代初已对微小乳状液（minifemulsion）开始感兴趣。它的直径在0.1—0.5μm之间，是介于微乳状液和一般乳状液之间的一种分散体系。这种乳状液因颗粒较小，可较长时间放置而没有明显分层现象。此体系有极大应用价值。

1. 微小乳状液的制备（目前有下面3种方法）

① 用离子型表面活性剂和高碳脂肪醇（醇中碳原子数在12—18之间）作混合乳化剂（离子型表面活性剂与高碳醇摩尔比在1:1—1:3之间），先将脂肪醇与离子型表面活性剂水溶液混合，在高于脂肪醇熔点温度搅动30—60min，然后再把油相加入水相进行乳化。

② 可乳化油法。先将两种表面活性剂溶于油相（要求表面活性剂既溶于水也溶于油或混合后可在油相中形成透明溶液，但混合表面活性剂的亲水性应强于亲油性），然后把油相滴入水相，轻轻摇动，油相在水相展开形成O/W型乳状液。如果两种表面活性剂配比和表面活性剂在油相中浓度合适，形成的乳状液液珠直径可小于0.5μm。

③ 反相法。把一种亲油性表面活性剂（如Span型）和一种亲水性表面活性剂（如Tween 型），按一定比例（此比例与油相性质和乳化温度有关）加入油相，放入恒温（乳化温度）水浴中加热，将水相逐滴加入油相，边加边用玻璃棒轻轻搅动。开始溶液透明，水在油相的反胶团中加溶；随着水的加溶量增加，油相成发蓝色乳光的透明溶液（可能是W/O型微乳状液）。如果此时有液晶形成，则油相呈粘稠状透明液体，继续加水，体系变成乳白色两相体系（如有液晶存在，此时体系粘度仍很大）；再继续加水，体系变成O/W型乳状液。如果配方和乳化温度合适，可制出液珠直径<0.5μm的微小乳状液。后两法均不用激烈的机械搅动，乳状液基本上是自发形成的。本实验用第三种方法制备微小乳状液。

2．颗粒大小测定原理

本实验制备的乳状液液珠较小，无法在重力场中测定其粒度。因此，要用离心沉降方法测定其平均大小及大小分布。一个球形质点在离心力场作用下所受力是

$$F=\frac{4}{3}\pi R^3(\rho-\rho_0)\omega^2 x \tag{1}$$

式中：R为质点半径，ρ、ρ_0分别为质点和介质的密度，ω为转动角速度($rad\cdot s^{-1}$)，x为沉降质点离旋转中心距离。在介质中运动的质点必受到介质的粘滞阻力。在质点运动速度不大时，粘滞阻力与速度(dx/dt)成正比，即

$$F_{粘}=f\frac{dx}{dt} \tag{2}$$

式中：f为阻力系数。对于球形质点，根据Stokes公式

$$f=6\pi\eta_0 R \tag{3}$$

式中：η_0为介质粘度。当离心力与粘滞阻力达平衡时，质点等速运动。因为质点从加速运动到等速运动的时间极短（一般在几个μs—ms之间），故可以认为质点一开始就是作等速运动。根据(1)—(3)式，可得

$$D^2(\rho-\rho_0)\omega^2 dt=18\eta_0\frac{dx}{x} \tag{4}$$

式中：D为液珠直径。积分式(4)，最后得

$$D=\left[\frac{18\eta_0\ln(x_2/x_1)}{(\rho-\rho_0)\omega^2 t}\right]^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

式中：x_1、x_2是时间为0和t时质点位置。根据上式，只需测定不同时间质点所处位置即可计算质点直径。对于实际体系，如图40-1所示。设体系有3种不同大小质点，$t=0$时，质点在体系中均匀分布，浓度也处处相同；$t=t_1$时，直径为D_1的质点已全部通过测量平面，测量平面处浓度下降；$t=t_2$和t_3时，直径为D_2和D_3的质

点也依次全部通过测量平面。根据测量平面浓度随时间变化即可计算质点大小。本实验是在测量平面处，测定透射光强度随时间变化来计算质点大小和大小分布的（见图40-1）。从式(5)的推导过程可以看出，本实验所得平均直径为体均直径。

【仪器药品】

CAPA-500型粒度分布测定仪，快速天平。

恒温水浴，烧杯(50ml)，玻璃棒。

Tween-80，Span-20，Span-80，液体石蜡。

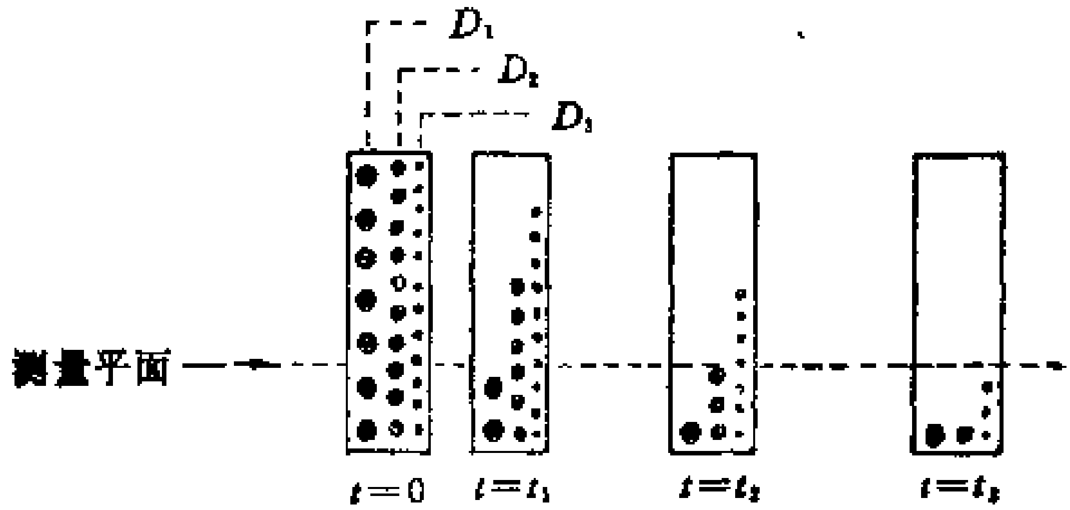


图40-1 沉降原理示意图

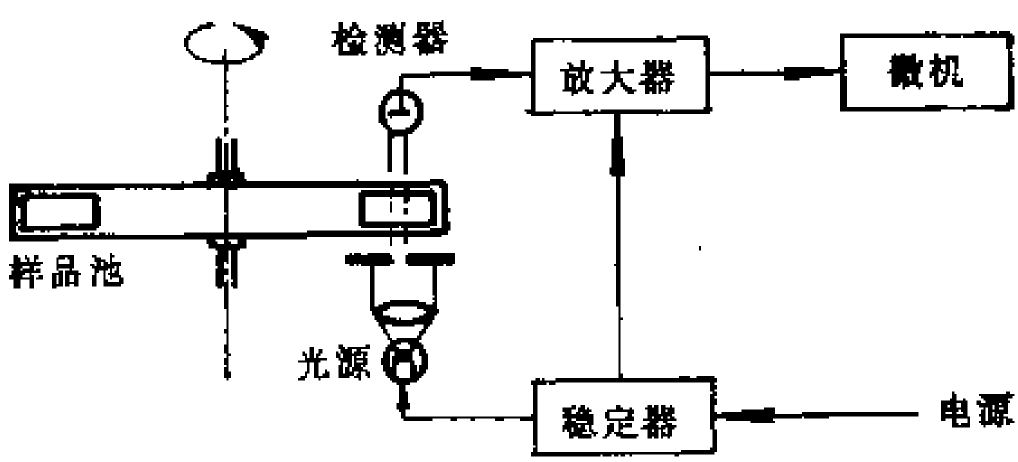


图40-2 离心沉降测试方法示意图

【实验步骤】

1．微小乳状液制备

将恒温水浴调至60℃．在50 ml烧杯中用快速天平称取Tween-80 0.29g，Span-80 0.21g，液体石蜡2.0g．将小烧杯放入恒温水浴中加热，用玻璃棒轻轻搅动，并向杯中滴加同温的蒸馏水，每加一滴，搅动至体系透明，继续滴加．当体系由透明转为乳白时记下透明时体系的最大加水量．再继续加水，直至水量加至7.5g，这时体系已成O/W型乳状液．记下体系在制备过程中所出现的现象．再在另一烧杯中称取Tween-80 0.27g，Span-20 0.23g，液体石蜡2.0g，用同样方法制备O/W型乳状液，并记下过程所出现的现象．将恒温水浴温度降至30℃，对Tween-80+Span-80和Tween-80+Span-20两个体系，组成不变，用同样方法再制备两个O/W型乳状液．

2．液珠大小测定

用粒度分布测定仪(见本实验后附录)测定液珠直径．

① 参数输入．首先输入条件部分各个参数，每个参数各有上下两排黑色方型按钮，按下排按钮，参数值上升；按上排按钮，参数值下降．因此，按各个参数的相应按钮，参数即可输入．然后接通电源(220V)，选择部分“GS”处指示灯亮，说明仪器目前可做重力场中的沉降实验．如果要用离心沉降方法，可按“SELECTION”，每按一次，转速从低速向高速移动一档（如从500rpm移至1000rpm)，移至最高转速(5000rpm)，再按此钮，“GS”处指示灯复亮．选定所需转速后按“SET”，“TIME”处有完成此测定所需时间显示．时间太长或太短，可再调整参数或转速，以求得到较合适时间．如果按“SET”后，在“DATA”处有错误信号出现，则应根据错误代号(如E-9)从仪器说明书上找出错误并改正，再按“SET”，直至错误信号消失（图40-6)．

② 空白实验．用毛笔刷子洗净两个沉降池，在两池中加满

分散介质，按图40-3所示，插入聚四氟乙烯方型塞，塞子下压时不要带入气泡。用镜头纸擦干沉降池和塞外表面。按图40-5所示，拉样品箱开关线，掀开样品箱盖，按图40-6所示将两个沉降池放入旋转盘上“REFERENCE”和“SAMPLE”处(注意：透明面是上下方向)，用池固定板固定。关闭样品箱盖，按“BLANK”，空白实验开始，32s空白实验自动完成。

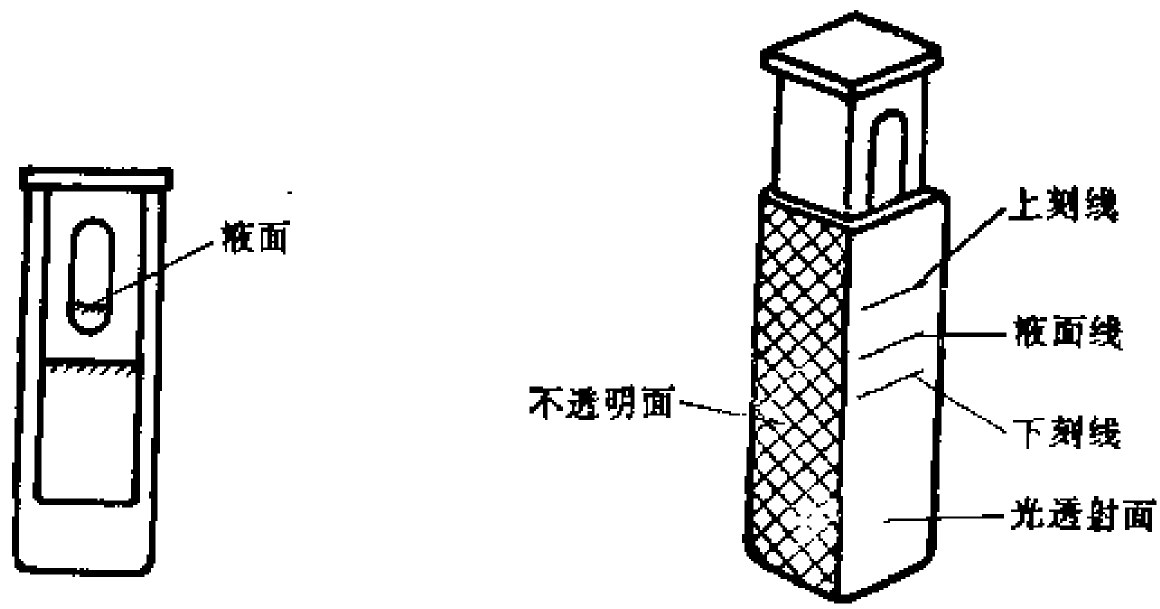


图40-3 样品填装示意图

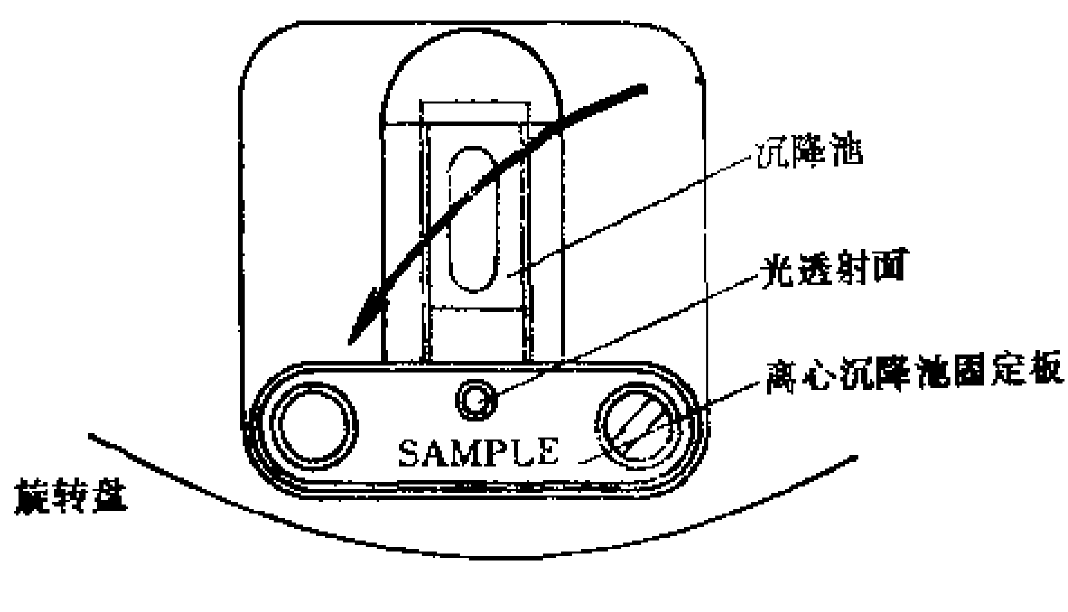


图40-4 离心沉降池的固定

③ 液珠直径测定。用滴管取前面制得乳状1—4滴(实验开始时，“DATA”处显示光密度在0.90左右较合适，因此，取

滴多少决定于乳液液滴大小，液珠越小，取滴数越多）放入已盛有0.2% Tween-80 水溶液(约20ml)的锥形瓶中，摇匀。从样品箱中取出“SAMPLE”处沉降池，倒出分散介质，用刚稀释的乳状液样品冲洗2—3次，加入稀释乳液样品。用同样方法加塞、擦干、放入样品箱中“SAMPLE”处，关闭样品箱盖。按图40-6中“START”，显示部分“DRIVE”处指示灯亮，说明马达已开始运转。当马达转速达到所选定转速时，时间显示处时间开始下降。时间降至零时，实验自动停止，并打印出液珠大小分布和液珠平均直径。只有当“DRIVE”处指示灯灭后(说明马达已停止转动)才能打开样品箱盖，取出沉降池，关闭电源开关，实验结束。

【结果处理】

1. 按下面格式整理数据。

体系		Tween-80+Span-80	Tween-80+Span-20
混合表面剂组成			
液珠直径/μm	60℃		
	30℃		
实验现象			

2. 根据实验结果和实验现象，讨论微小乳状液形成条件。

【参考资料】

[1] El-Aasser, M.S., Lack, C.D., Choi, Y.T., Min, T.I., Vanderhoff, J.W., Fowkes, F.M., *Colloids and Surfaces*, 12, 79 (1984).

[2] Lee, G.W.J., Tadros, Th.F., *Colloids and Surfaces*, 5, 105 (1982).

[3] 李外郎，林钢，麻远，戴乐蓉，油田化学，9,352(1992).

实验40-附录　CAPA-500型粒度分布测定仪

【仪器装置】

粒度分布测定仪，CAPA-500 型。仪器见图40-5和图40-6。图 40-5 是样品箱，图 40-6 是控制盘。样品箱各部名称已在图中标明，其作用将在使用方法中说明。控制盘分条件、选择、控制和显示 4 个部分，其详细构造和作用也在使用方法中予以说明。

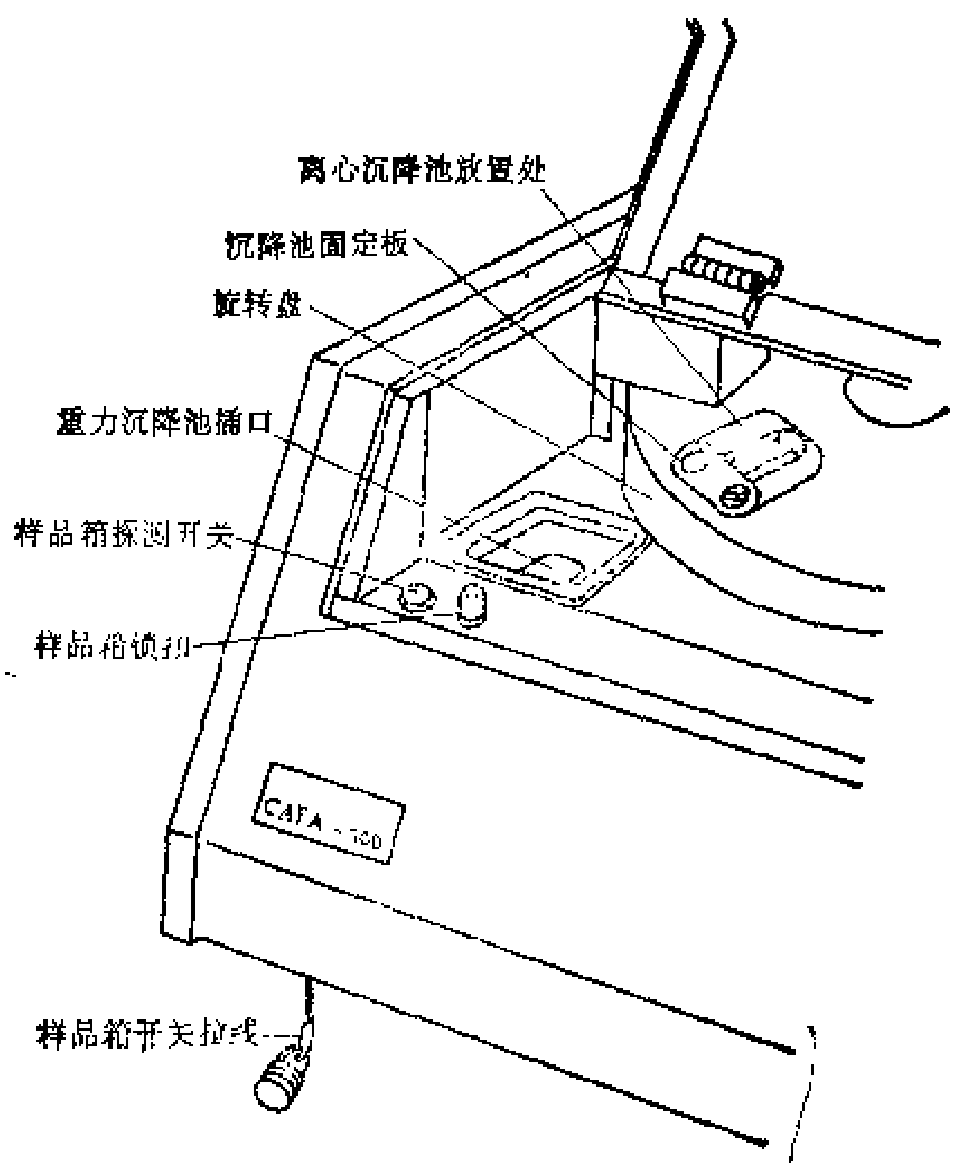


图40-5　样品箱

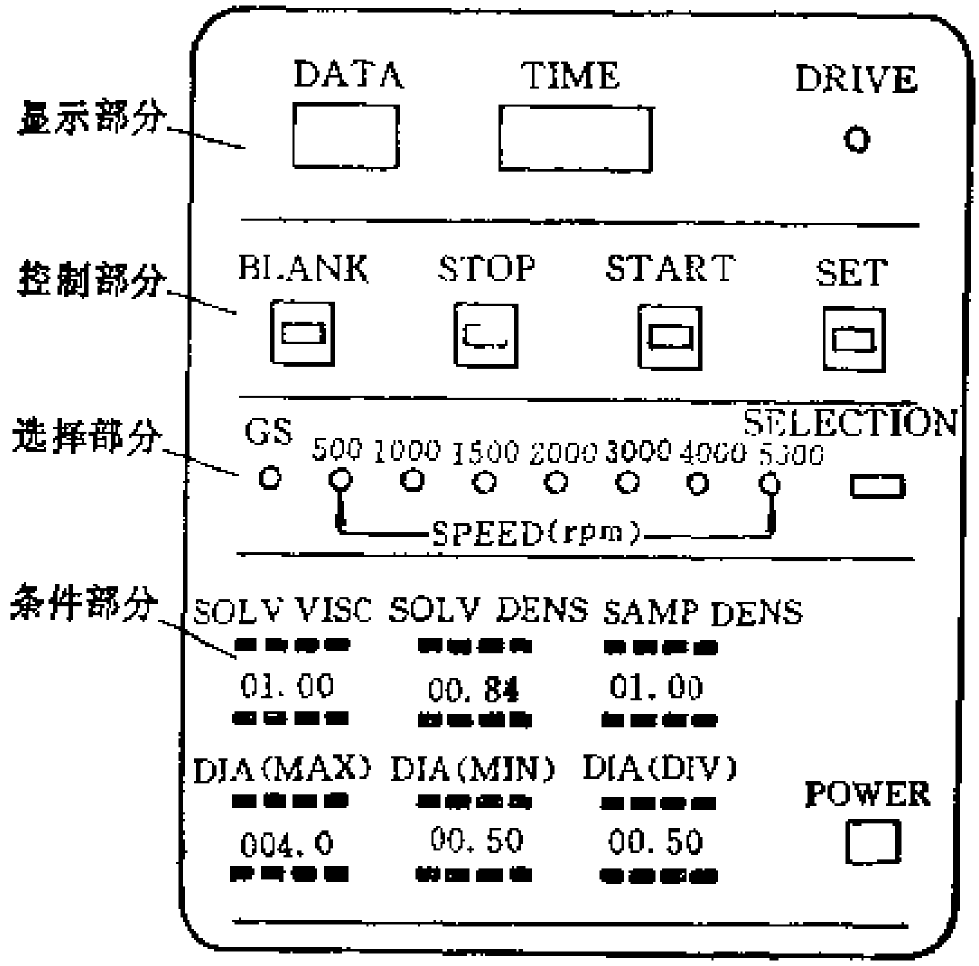


图40-6 控制盘

【使用方法】

1. 条件部分. 有：溶剂粘度（SOLV. VISC.），溶剂密度（SOLV.DENS.），样品密度（SAMP. DENS.），最大直径（DIA. MAX.），最小直径（DIA. MIN.）和每组直径变化范围（DIA. DIV.）。例如图40-6中所示一组数据是：分散介质粘度为1.00 cP*($10^{-3}kgm^{-1}s^{-1}$)，分散介质和分散相密度分别为0.84和1.00 g/cm^3，最大直径为4.0μm，最小直径为0.5μm，DIA. DIV. 为0.5μm. 这样测得质点大小分布数据共有9组（每隔0.5μm为1组，0.5—4.0μm之间可分7组，再加上>4.0μm和<0.5μm各1组)。条件部分所有参数均应在测量前输入。

* 厘泊(cP)为仪器所用单位，1 P = 0.1 Pa·s.

2. 选择部分。根据质点大小和质点与分散介质的密度差可选择(按 SELECTION 按钮)重力沉降或离心力沉降，如果选用离心力沉降方法，则还应确定转速(如图 40-6 所示，从 500—5000 rpm 有 7 种转速可供选择)。

3. 控制部分。有 BLANK、STOP、 START 和 SET 4 个按钮。BLANK，空白实验按钮：消除分散介质对光有吸收而造成的测量误差，一般要作空白实验。SET：按此按钮，微机根据条件部分和选择部分所输入数据进行处理，然后在显示部分"TIME"处显示完成此实验所需时间。如果所选择条件或输入参数不合适，则在"DATA"处有错误信号显示。START：按 SET 按钮，一切正常，即可按此按钮开始实验。

实验41　微乳状液的制备和粒子大小的测定

【实验目的】

了解微乳状液的基本性质、形成理论和制备方法，掌握用光散射法测定微乳状液液滴大小的方法。

【基本原理】

微乳状液是一种液体以液珠形式分散在另一液体中的分散体系，它可自发形成，是热力学稳定体系。由于液珠极小（一般直径在10—100nm之间），体系呈透明或半透明状态。和乳状液一样，它也有O/W和W/O两种类型。它的特点是使不相混溶的油、水两相在表面活性剂(有时还要有助表面活性剂)存在下，可以形成稳定、均匀的混合物。因而在工业、农业、医药、食物等方面得到了广泛的应用。关于微乳形成机制，现有混合膜、加溶作用和热力学3种理论。热力学理论是从热力学角度计算微乳形成过程的ΔG来研究微乳形成条件，但此理论离指导实际还相差甚远，因此下面只介绍前二理论。

1．混合膜理论

此理论以Schulman和Prince为代表，认为微乳状液是一多相体系。因此，微乳形成是界面增加过程。为了要从热力学说明微乳自发形成，Schulman提出微乳形成条件是

$$\gamma_i = \gamma_{O/W} - \pi \quad < 0 \tag{1}$$

式中：γ_i和$\gamma_{O/W}$是加了和未加表面活性剂和助表面活性剂时的油-水界面张力，π是界面压。$\gamma_i<0$，则界面增加时体系自由能

下降，因而微乳可自发形成。但 $\gamma_t<0$ 是暂时的，在微乳形成过程中，γ_t 逐渐上升，微乳形成后 $\gamma_t=0$，故微乳是热力学稳定体系。为了说明助表面活性剂作用，Prince 对此理论进行了改进：他认为油相中溶有助表面活性剂(一般是碳原子数为 4—7 的脂肪醇)后，式(1)中 $\gamma_{O/W}$ 应是 $(\gamma_{O/W})_a$(即油相中有醇存在时的油-水界面张力)，这时微乳的形成条件是

$$\gamma_t=(\gamma_{O/W})_a-\pi_f<0 \qquad (2)$$

式中：γ_t 是暂时的油-水界面张力，π_f 是平膜(即尚未弯曲)的界面压。微乳形成后，界面压(π)与 $(\gamma_{O/W})_a$ 相等，$\gamma_t=0$。根据这一改进后的混合膜理论，助表面活性剂的作用是降低 $(\gamma_{O/W})_a$ 和增加 π_f，使 γ_t 变负。因此要求助表面活性剂在油相和界面上均有适当浓度，油相中浓度太小，在界面扩展时，$(\gamma_{O/W})_a$ 下降不多；界面吸附量太小，π_f 增加不大。这两种情况均不利于微乳形成。例如，用油酸钾和正己醇作表面活性剂和助表面活性剂，油相是正己烷时可形成 W/O 型微乳，但油相是轻液体石蜡则不行。原因是正己醇虽在油-水界面上吸附量很大，但在轻液体石蜡中溶解度较小，因而 $(\gamma_{O/W})_a$ 下降不够，不能使 γ_t 变负。

2. 加溶作用理论

此理论以 Shinoda 和 Friberg 为代表，他们根据表面活性剂(有时有助表面活性剂)-水-油的相图，认为微乳是在特殊条件下胀大了的胶团。图41-1是非离子表面活性剂典型的相图。用此相图可说明他们的基本观点。图中 $Ⅱ_{W-O}$ 为油-水两相区，表面活性剂[i-$R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{9.7}H$]溶于水中形成胶团，环己烷在胶团中加溶，但过量环己烷则与水共存，是油-水两相区。温度升高，加溶量增加，至加溶线(AB)，环己烷全部在水相中加溶，体系成单相区($Ⅰ_W$)。温度高于浊点线(BCD)，表面活性剂从水相中析出，体系分成表面活性剂和水两相($Ⅱ_{D-W}$)，但表面活性剂相(D)中溶有环己烷和水。增加环己烷含量，体系越过虚线(EF)进人 $Ⅱ_{O-W}$ 区。这里，表面活性剂溶于油中形成反向胶团，水在胶团

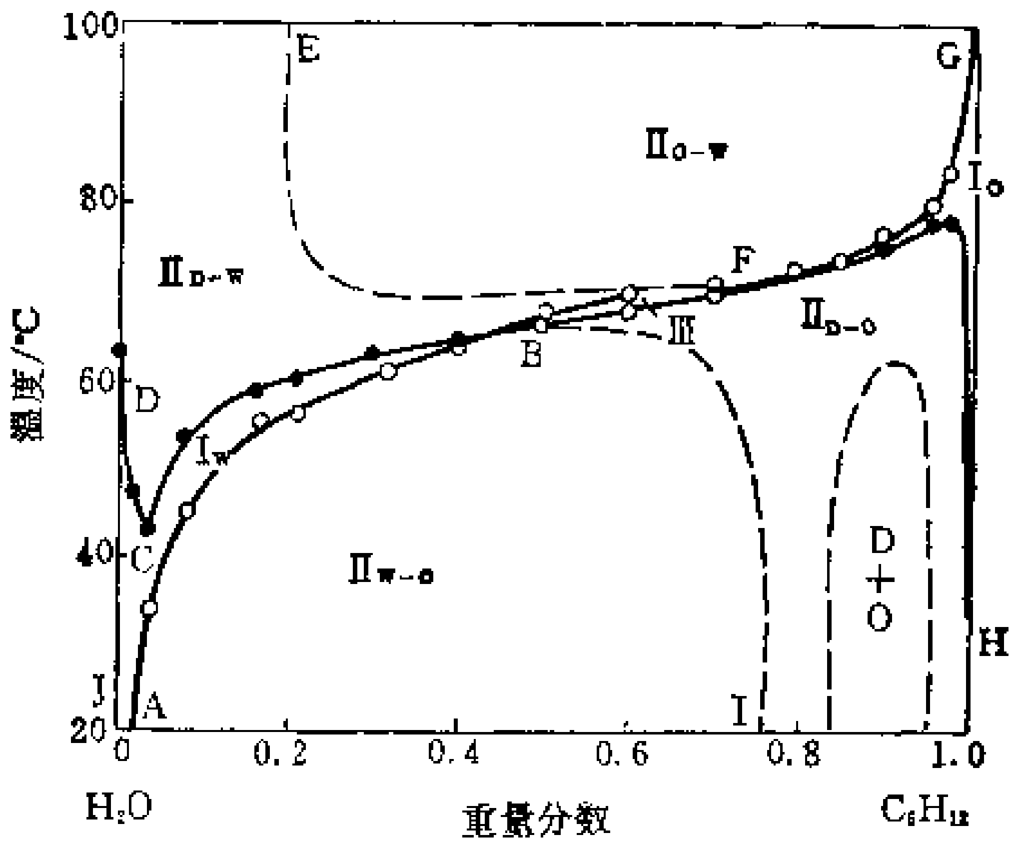


图41-1 非离子表面活性剂-水-环已烷体系相图
$i\text{-}R_9C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{8.7}H$, 7wt%

中加溶，过量水与环已烷共存，亦是油-水两相区。从此区降温，水在油相中加溶量增加，至加溶线(GF)，水完全加溶在油相中，I_O亦是单相区。温度降至雾点线(FH)，表面活性剂从油中析出，体系分成表面活性剂和油两相($II_{D\text{-}O}$)，表面活性剂中溶有水和油。图中(III)为油、水和表面活性剂三相共存区，但表面活性剂相中溶有大量水和油。因为用两个单相区的特点较易说明微乳状液形成条件。下面仅对这两个单相区进行分析。从图41-1的左边可看出，温度增加时，油在水相中的加溶量增加，当温度接近浊点线但略低于浊点线时，加溶量可达40%左右。而图41-1的右边则是温度接近雾点线但略高于雾点线时，水在油相中加溶量可大于20%。在此两种情况下，加溶胶团的大小已进入微乳液滴大小范围。实质上，它们已分别是O/W和W/O两种微乳状液。因此，胶团(DJ)和反胶团(GH)，加溶胶团(油在水中或水在油中加溶量较小时)和微乳同属一单相区(I_W和I_O)，它们之间

的过渡无突然的变化，故 Shinoda 等认为微乳是胀大了的胶团。胶团、加溶胶团均是热力学稳定体系，故微乳亦是热力学稳定体系。对于加溶作用，只要表面活性剂的浓度大于 cmc 即可发生，但对于微乳形成则不是这样。

那么，微乳形成的条件是什么呢？非离子表面活性剂的特点是：温度低于浊点线，它是亲水的，增加温度，亲水性下降；至浊点线，亲水亲油接近平衡；温度高于雾点线，它是亲油的，降温，亲油性下降；至雾点线，亲水-亲油接近平衡。前面已指出，在三相区附近，温度接近浊点线但略低于浊点线时，易形成 O/W 型微乳；温度接近雾点线但略高于雾点线时，易形成 W/O 型微乳。从这些对比分析可以认为：一个表面活性剂是否能形成微乳，关键是它的亲油-亲水性。太亲水或太亲油时均不行，因在这两种情况下界面弯曲时的曲率均太大，液珠太小。因此，只有表面活性剂的亲水-亲油性接近平衡时才有可能形成微乳。如果一个表面活性剂的亲水-亲油性接近平衡又略亲水，则形成 O/W 型微乳；反之，形成 W/O 型微乳。这一观点是从分析非离子表面活性剂-水-油的相图得出的。此观点同样也适用于离子表面活性剂。非离子表面活性剂的亲水-亲油性可用温度调节，因而单一非离子表面活性剂即可形成微乳。但离子表面活性剂对温度不敏感，调节它的亲水-亲油性要用助表面活性剂，这就是为什么一般用单一的离子型表面活性剂不能形成微乳的原因。对离子型表面活性剂，除加助表面活性剂外，还可用改变反离子类型、加盐和非极性基的支链化来调节表面活性剂的亲水-亲油性，使体系形成微乳状液。

【仪器药品】

动态光散射仪（自制，见实验31）。

电导率仪，DDS-11A 型，带磨口塞锥形瓶（50ml）。

十二烷基硫酸钠（SDS），正戊醇，正辛烷。

【实验步骤】

1．在 50ml 带磨口塞锥形瓶中称取十二烷基硫酸钠 1.2g，正戊醇 3.25g，正辛烷 4.4g．一边搅动一边向锥形瓶中滴加蒸馏水，至十二烷基硫酸钠全部溶解，体系成透明溶液，用 DDS-11A 型电导率仪测溶液电导率；以后每加 0.1g 测一次电导率，至溶液变混浊；继续滴加蒸馏水，溶液又成透明体系，再测溶液电导率；以后每加 0.3g 水测一次电导率，直至体系再变混浊．用同样方法，在第一透明区制备一个微乳体系，在第二透明区制备2—3 个微乳体系，用动态光散射法（测定方法见实验31）测定微乳液滴的颗粒大小．

2．在 50ml 带磨口塞锥形瓶中称取十二烷基硫酸钠 1.5g，正戊醇 3.2g，正辛烷 6.0g．用同样方法制备微乳状液．体系透明后，测定电导率随加水量变化，直至体系变混浊．在这一制备微乳过程中，只出现一个含水量变化范围很大的透明区．因此，应根据步骤 1 中两个透明区电导率数据，在本步骤的透明区中选择 2—3 个配方．用同样方法制备 2—3 个微乳状液，用动态光散射法测定液滴大小．

【结果处理】

1．按下面格式整理数据．

SDS/戊醇（重量比）	0.37	体系水含量（%wt.）
		电导率
		液滴半径
	0.47	体系水含量（%wt.）
		电导率
		液滴半径

2．根据实验结果，讨论微乳状液形成条件、微乳状液类型、微乳状液颗粒大小与水含量关系．

【参考资料】

[1] Clausse, M., Nicolas-Morgantini, L.,Zradba, A., Touraud, D., in "Microemulsion Systems", (eds. Rosano, H. L., Clausse, M.,) Marcel Dekker, New York, 15 (1987).

[2] Hunter, R.J., "Foundations of Colloid Science", vol.I, Oxford, New York, 948 (1989).

[3] 李外郎，精细化工，4，14 (1987)。

实验42　凝胶的制备和性质

【实验目的】

了解作为实用胶体体系之一的凝胶的定义、一般制备原理及基本性质；通过实验掌握几种凝胶的制备方法，掌握影响胶凝作用的主要因素。

【基本原理】

凝胶是实用的胶体体系之一。在一定的条件下胶体溶液中分散相质点(或大分子)相互交联形成网状结构，分散介质充填于网状结构之中构成半固体状物体，此种存在状态称为凝胶。凝胶具有固体的某些性质(如强度、弹性等)，在外力作用下常又可使其不牢固的结构破坏而变得可以流动。因此，凝胶是介于固体和液体间分散体系存在的一种状态。

形成凝胶有两类方法：某些固态高分子化合物吸收良性溶剂后体积膨胀而形成凝胶；大分子溶液和溶胶在一定的条件下分散相相互交联而成凝胶。前类方法对某些体系可以发生无限膨胀，最后使高分子物质完全溶解。后一类方法的具体条件有改变温度、加入非溶剂、加入某些电解质、进行化学反应等等，但这些条件要控制适当，不使分散相以沉淀状态析出。

1．胶凝作用

使大分子溶液或溶胶变为凝胶的过程称为胶凝作用。影响胶凝作用的主要因素有：溶液或溶胶的浓度、温度、加入电解质的性质和数量。随着浓度的增加分散相质点间距离越小，大分子越易于缩合交联，从而易于形成凝胶。温度的影响比较复杂。一般

而言，温度升高加速分子和质点的热运动，减弱它们之间的作用，使胶凝作用困难。但是，有时温度的升高降低了溶胶的稳定性或高分子化合物的溶解度，从而促进了胶凝作用。

2．触变作用

某些凝胶在外力(如摇动等)作用下可变为液态，将此体系静置一段时间后又可自动地变为凝胶，这种现象称为触变作用。触变作用是由于外力使得凝胶分散相质点间形成的网状结破坏，这种破坏了的结构又可在一定时间内自动恢复。因此触变作用受分散相的性质、分散介质的粘度、网状结构破坏程度等因素的影响。

3．脱水收缩作用

凝胶中的分散介质分离出来的现象称为脱水收缩作用，经脱水收缩后的凝胶体积变小，变为浓凝胶。产生脱水收缩作用的原因是凝胶中分散相质点在外界条件作用(如加入某些电解质等)下相互靠近，从而将部分分散介质排出。

4．凝胶中的扩散作用

和一般液体相似，凝胶也可以作为介质而在于其中发生化学反应或进行扩散作用。在凝胶中的扩散速度与凝胶的浓度及扩散物的性质有关，凝胶浓度越大，扩散物分子越大，则扩散速度越慢。在凝胶中扩散作用的特点是没有对流与混合作用。当扩散物与凝胶中的某种物质发生反应生成不溶性沉淀时，此处凝胶中反应物浓度降低，引起周围凝胶中的反应物向发生反应处扩散，从而降低了此处附近凝胶中反应物的浓度，使得不能与扩散物反应生成连续的沉淀物。因此，在凝胶中发生沉淀反应时常出现一层层间歇性沉淀，每层间有无沉淀物区，这种沉淀图样称为 Liese-gang 环。

【仪器药品】

烧杯、试管，锥形瓶，移液管，量筒、温度计，培养皿，表玻璃，研钵，布氏漏斗、玻璃漏斗。

甲基纤维素，琼脂，醋酸钙，无水乙醇，钒酸铵，盐酸，氯化钡，三氯化铁，氢氧化铵，克罗酊，明胶，氯化钾，氯化钠，硫酸钠，硫氰化钠，水玻璃，醋酸，动物胶，重铬酸钾，硝酸银，氯化铝，氯化镍。

【实验步骤】

1．凝胶的制备

① 改变温度法

● 在50ml烧杯中配制10ml约2％的甲基纤维素水溶液，在水浴上加热至50—60℃，可得乳白色凝胶。

● 在50ml烧杯中加入约0.1g琼脂，再加入20ml水，在水浴上加热使琼脂完全溶解，在室温冷却（不要搅拌），可得半透明凝胶。

② 加入非溶剂法

在20ml试管中加入1ml饱和醋酸钙水溶液，再迅速加入9m无水乙醇，立即摇匀，生成凝胶状固体酒精。

③ 加入电解质法

○ 在5支10ml试管中各加入4ml胶溶法制备的五氧化二钒浓溶胶(制法见实验38)，再分别逐滴加入1ml 5、10、20、40、80 $mmol\cdot l^{-1}$的氯化钡水溶液，迅速摇匀，静置，观察各试管中溶胶状态的变化．将其中形成凝胶的试管猛烈摇动，再静置，观察触变性质。

● 用胶溶法制备氢氧化铁溶胶(制法见实验38)，将溶胶渗析1—2天，浓缩至浓度约为5—6％．在6支10ml试管中各加入5ml上述浓溶胶，分别逐滴加入1ml 4、8、15、30、50、70$mmol\cdot l^{-1}$的氯化钾水溶液，迅速摇匀，静置，观察各试管中溶胶状态的变化。

2．影响胶凝速度的因素

① 电解质对明胶胶凝速度的影响。配制100ml 10％的明胶水溶液（在水浴上加热，使明胶完全溶解)，在4个100ml烧杯

中各加入约60℃的明胶溶液20ml，分别向其中加入5ml的水、1.25 mol·l^{-1}硫酸钠、2.5 mol·l^{-1}氯化钠、2.5 mol·l^{-1}硫氰化钠，各电解质在明胶溶液中的当量浓度相等。在室温下自然冷却，比较各溶液胶凝时间的长短。

② pH对硅胶胶凝时间的影响。用酸中和硅酸钠可得到硅溶胶。在一定的条件下，硅溶胶可胶凝成硅凝胶。实验证明，硅溶胶的胶凝速度与pH间有复杂的关系：在强酸性溶液中，pH越大胶凝速度越快；在弱酸性溶液中，pH越大胶凝速度越慢；在pH为7—9间，胶凝速度最快；在碱性溶液中，pH越大胶凝速度越慢。

在10个50ml烧杯中分别加入4.25 mol·l^{-1}醋酸1.7、1.9、2.1、2.4、2.7、3.0、3.3、3.6、3.9、4.2ml，再向各烧杯中补加蒸馏水，至总体积为10ml。摇匀后，用快速移液管取10ml市售比重为1.13—1.15的水玻璃，加入第一个烧杯。当加入一半体积时开启秒表计时。加水玻璃时要摇动烧杯，使浓度均匀。待胶凝后记下胶凝时间。依相同的方法向其余9个烧杯中各加入10ml水玻璃，记下各自的胶凝时间。用pH试纸测试各烧杯中物体的pH值，作胶凝时间-pH图。

3. 凝胶的性质

① 溶液pH对明胶膨胀度的影响。在8支10ml具塞量筒中各加入颗粒大小相同的明胶2ml，在其上各加纯水和浓度为1×10^{-6}、1×10^{-5}、1×10^{-4}、1×10^{-3}、1×10^{-1}、0.1、0.05mol·l^{-1}的盐酸至满刻度。将量筒翻转5次，使明胶不结块。静置1—2h，读出膨胀后明胶体积。作膨胀体积-pH图。

② 凝胶的熔点与凝点。配制5%明胶水溶液15ml，倒入薄壁试管中。在600ml烧杯中装满加热至40—50℃的水，并在其中装一支温度计和搅拌棒。将装明胶的试管插入烧杯，搅拌烧杯中的水使自然降温。不时倾斜试管，当试管中明胶液不再流动时，烧杯中水的温度即为该浓度明胶液之凝点。再将水浴以每

5min升高1℃的速度加热，测定该明胶凝胶的熔点。重复以上操作，至数据基本平行。

③ 凝胶中的化学反应。将4g动物胶和0.1g重铬酸钾完全溶于100ml热水中，所得溶液倒入干净的试管和大培养皿内，自然冷却得动物胶凝胶。另取8%硝酸银溶液，在试管内凝胶上加2—3ml，在培养皿中的凝胶中心滴5滴。试管用塞子盖好，培养皿盖上表玻璃。隔2—3天后观察生成之Liesegang环。

④ 凝胶中的扩散作用。在800ml烧杯中取市售水玻璃200ml，加入400ml水冲稀，轻轻放入氯化铁、氯化钴、氯化镍小晶粒2颗，不时观察晶体漫生出的树枝状物质。这种现象是由于在晶粒表面先生成了硅胶凝胶薄膜，水通过此凝胶薄膜的扩散速度远大于盐离子等的扩散速度，从而使凝胶膜中水量增加。最后导致凝胶膜破裂，破裂处又形成新的凝胶膜。如此不断进行下去，使晶体上"长"出树枝状物质。

【结果处理】

1. 认真观察、记录实验中的现象，对所得结果作出解释。
2. 按照要求作图。

【参考资料】

[1] Путилова, И. Н., "Руководство к практическим занятиями по коллоидной химии", Высшая школа, Москва (1961).

[2] 周祖康，顾惕人，马季铭，"胶体化学基础"，北京大学出版社（1987）。

实验43　明胶等电点的测定与明胶软胶的吸水膨胀

【实验目的】

学习两性电解质的等电点、胶体体系的渗透压、Donnan 平衡等概念；用简单的方法测定明胶的等电点，并研究 pH 对明胶吸水膨胀的影响。

【基本原理】

明胶是一种蛋白质，蛋白质是两性化合物，由多种氨基酸所组成。氨基酸分子中的氨基和羧基在水中都可以解离。在酸性介质中，蛋白质分子以带正电的 $R\langle{}^{COOH}_{NH_3^+}$ 的形式存在；在碱性介质中，则为 $R\langle{}^{COO^-}_{NH_2}$，蛋白质分子带负电。当蛋白质水溶液中 H^+ 的浓度与 OH^- 浓度相等时，蛋白质分子不电离，即它们不带正电也不带负电，这时的 pH 值称为此种蛋白质的等电点。蛋白质的等电点由蛋白质的本性所决定。换言之，等电点的数值由蛋白质分子中氨基、羧基及水的解离常数所决定。明胶的等电点约为pH 4.7。

蛋白质分子的带电和水化是其在水中有一定稳定性的两个原因。由于在等电点时，蛋白质分子不带电，其水化程度小，稳定性也差。因此，当加入有去水作用的物质（如无水乙醇等）时，蛋白质在越接近等电点的介质中越容易凝结。

当溶液与纯溶剂（或浓度不同的溶液）用只有溶剂分子能通

过的半透膜隔开时，溶剂分子将通过半透膜向溶液中扩散。为阻止溶剂的扩散所必须施加的阻力称为渗透压。或者说渗透压是溶剂分子通过半透膜扩散进入溶液的能力。亲液的高分子化合物渗透压可有相当大的数值。渗透压的大小与溶质的分子量和浓度有关。

对于能电离的大分子物质（如蛋白质等）的溶液，当与溶剂用半透膜隔开时，虽然膜内的小离子可以透过半透膜，但它们在膜两边并不均匀分布。这种由于大离子需保持电中性的作用导致小离子分布不均匀的平衡称为 Donnan 平衡。当膜内小离子浓度远远大于膜外小离子浓度时，膜外小离子几乎不向膜内扩散，而是溶剂向膜内扩散，从而形成附加的渗透压。

明胶软胶的网状结构可视为一种半透膜，溶剂和小离子可自由通过。因此，当介质的 pH 不是等电点时，明胶分子中的氨基或羧基发生解离，产生带解离氨基或羧基的大离子和与其相应的小离子。大离子不能透过软胶网状骨架所成的半透膜，小离子可以透过。根据 Donnan 平衡产生附加渗透压，水分子将从凝胶外部向内部渗透，充填软胶的网孔，使其体积膨胀。在介质的 pH 值等于等电点值时，明胶分子不解离，不能形成附加渗透压，明胶软胶的体积无大变化。

本实验判断明胶等电点的方法是：向不同 pH 的缓冲溶液中加入一定量的明胶液，再加入固定体积的无水乙醇，观察溶液混浊程度（即明胶凝结程度）。此外，还在不同 pH值下制备相同浓度的明胶软胶，观测其在水中的膨胀程度，以确定 pH 对明胶软胶吸水膨胀的影响。

【仪器药品】

pH计，恒温水浴。

试管，移液管，烧杯，量筒，培养皿。

明胶，醋酸，醋酸钠，无水乙醇，盐酸，氢氧化钠。

【实验步骤】

1. 明胶等电点的测定

① 按下表在烧杯中配制不同pH值的缓冲溶液，各液用pH计测定其准确的pH值（也可按缓冲溶液的理论计算pH值，计算值与测定值应十分接近）：

试剂 \ 用量V/ml \ 杯号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$0.1mol \cdot l^{-1}$ NaAc	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
$0.1mol \cdot l^{-1}$ HAc	0.31	0.62	1.25	2.50	5.00	10.00			
$1.0mol \cdot l^{-1}$ HAc							2.00	4.00	8.00
水	14.69	14.38	13.75	12.50	10.00	5.00	13.00	11.00	7.00
总体积V/ml	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
测定之pH值									

② 在9支干燥的试管中，用移液管各取上述缓冲溶液3ml，每管中各准确加入1ml 1%明胶液，摇匀。

③ 取出第五支试管（pH值应为4.75），向其中滴加无水乙醇，边加边摇，至溶液明显混浊为止。记下加入乙醇的毫升数A。

④ 向其余8支试管中各滴加Aml的无水乙醇，边加边摇。

⑤ 比较9支试管中溶液的混浊程度，记下结果（混浊程度可用不同数目的“+”符号表示），判断明胶的等电点。

2. 明胶的吸水膨胀

① 取30g明胶在水浴上使其溶于270ml水中，得10%明胶液。另配制$0.33mol \cdot l^{-1}$ HCl和$1.0mol \cdot l^{-1}$ NaOH水溶液备用。

② 在9个100ml烧杯中，用量筒各加入30ml 10%明胶

液，再按下述表中的数据加入不同量的HCl和NaOH液，补加水，使总体积为40ml。摇匀。趁热用pH计测定各液之pH（若已凝结，需在水浴上温热使之熔化）。

③ 将配制好的不同 pH 的明胶液分别倒入 ϕ8cm 的培养皿中，置于冰箱中冷冻或自然凝结，至成弹性软胶。

④ 将明胶软胶切成约 1×1cm 的方块，将较为整齐软胶块拨入已称重（用台秤即可）的100ml烧杯中，再称重（凝胶量应不少于25g）。

⑤ 向各已装入软胶的烧杯中注满水。用细搅棒轻轻搅动软胶，不使胶块严重粘连。室温下（室温高时可置于冰箱中）放置2—4h。

⑥ 用一表皿盖住烧杯，将水尽可能地沥出（可控制沥水时间相近），称重，计算吸水量。各结果将一并记入下表中。

试剂 \ 用量V/ml \ 杯号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10%明胶	30	30	30	30	30	30	30	30	30
0.33mol·l⁻¹ HCl	10.0	8.0	5.0	2.0					
1.0mol·l⁻¹ NaOH						0.1	0.2	0.5	2.0
加水量/ml	0	2.0	5.0	8.0	10.0	9.9	9.8	9.5	8.0
测定之pH值									
空烧杯重/g									
(烧杯+软胶)重/g									
软胶重/g									
(烧杯+吸水后软胶)重/g									
吸水后软胶重/g									
总吸水量/g									
每克软胶吸水量/(g·g⁻¹)									

⑦ 以吸水量对 pH 值作图，可看出 pH 对明胶吸水膨胀的

影响．与吸水量最小处相应的pH值即为明胶之等电点。

【结果处理】

1．作表表示所得结果，判断明胶的等电点。

2．解释pH对明胶凝胶吸水膨胀的影响。

【参考资料】

[1] Липатов, С.М.,"胶体物理化学"（下册），高等教育出版社（1957）。

[2] Иутилова, И. Н.,"Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии", Высшая школа, Москва (1961)．

实验43-附录 PHS-10A数字酸度计

【原理和构造】

酸度计的型号很多，大多是从表头上直读出 pH值（如PHS-2型酸度计）。这种酸度计在一般物理化学实验书上多有介绍。

PHS-10A 型数字酸度/离子计是一种用发光数码管显示的测量水溶液中离子活度的仪器。

溶液的 pH 定义为溶液中氢离子活度对数的负值，即$pH = -\log a_{H^+}$。酸度计是用以测定溶液 pH 值的最常用仪器，主要包括指示电极、参考电极和测量它们与测定溶液所组成的电池电动势的装置。

最常用的指示电极是玻璃电极，它的下端是一特殊组成的薄壁玻璃泡（如一种组成是：~22% Na_2O，~6% CaO，~72% SiO_2），泡中有 0.1mol・l^{-1} HCl 溶液和一根镀 AgCl 的Ag丝。常用的参考电极是饱和甘汞电极，其电极电势不随溶液 pH 的变化而变化。

当指示电极（玻璃电极）和参考电极（饱和甘汞电极）插入溶液中时，它们构成一个电池．参考电极的电极电势是固定的，

因而该电池的电动势反映指示电极的电极电势。

设该电池的电动势为E，则

$$E = E_{玻} - E_{甘}$$

$E_{玻}$和$E_{甘}$分别为玻璃电极和饱和甘汞电极的电极电势。已知后者与溶液pH无关，故前者随溶液pH而变化

$$E_{玻} = E^{\circ}_{玻} - \frac{2.303RT}{F}\ \mathrm{pH}$$

欲由上述电池电动势计算溶液pH值必须预知$E^{\circ}_{玻}$，此值随玻璃电极不同甚至随时间的变化而变化。因此，在实际应用时常用已知pH值的标准缓冲溶液与玻璃电极和饱和甘汞电极构成电池，测出其电动势E_s，然后再测出与未知pH值的溶液所构成的电池的电动势E_x，由此二电动势之差求出未知溶液的pH值

$$\mathrm{pH} = \mathrm{pH}_{缓冲液} + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F}$$

由于玻璃电极构成的电池内阻很大，故常用晶体管毫伏计进行测量。酸度计就是将用晶体管毫伏计测出的电池电动势用pH值表示出来。

玻璃电极有许多优点，如对氢离子有高度选择性，化学稳定性好，测定时不受溶液颜色、浑浊程度等影响，达到平衡快，使用方便，使用溶液量少等。但玻璃电极的玻璃薄膜易损坏，且当在强碱性介质中由于H^+浓度小，Na^+的扩散作用影响相应增大，难以测得准确的数据，故玻璃电极的使用也受一定影响，使用范围以pH 1—9为佳。

玻璃电极在初次使用前应在蒸馏水中浸泡24—48h以上，以使表面形成有离子交换能力的溶胀硅酸层。玻璃电极暂时不用时最好也浸泡于水中。不得已在强碱性溶液中使用时操作宜快并即时洗涤干净。若玻璃电极被油污染，要依次用乙醇、乙醚或四氯化碳、乙醇洗涤。下页表中列出几种标准缓冲溶液的pH值。

几种标准缓冲溶液的pH值

成分 \ T/℃	10	15	20	25	30	35	38	40	45
0.05mol·l⁻¹四草酸氢钾	1.67	1.67	1.68	1.68	1.69	1.69	1.69	1.69	1.70
饱和酒石酸钾(25℃)				3.557	3.552		3.548		
0.05mol·l⁻¹邻苯二甲酸氢钾	4.00	4.00	4.00	4.01	4.02	4.02	4.03	4.03	4.04
0.025mol·l⁻¹琥珀酸氢钠 0.025mol·l⁻¹琥珀酸钠				5.40			5.41		
0.025mol·l⁻¹磷酸二氢钾 0.025mol·l⁻¹磷酸氢二钠	6.92	6.90	6.88	6.86	6.85	6.84	6.84	6.84	6.83
0.01mol·l⁻¹硼砂	9.33	9.27	9.22	9.18	9.14	9.10	9.08	9.07	9.01
饱和$Ca(OH)_2$(25℃)	13.0	12.6	12.5	12.3	12.1				

【使用方法】

1．准备工作

仪器的正面和背面面板图如图43-1所示。

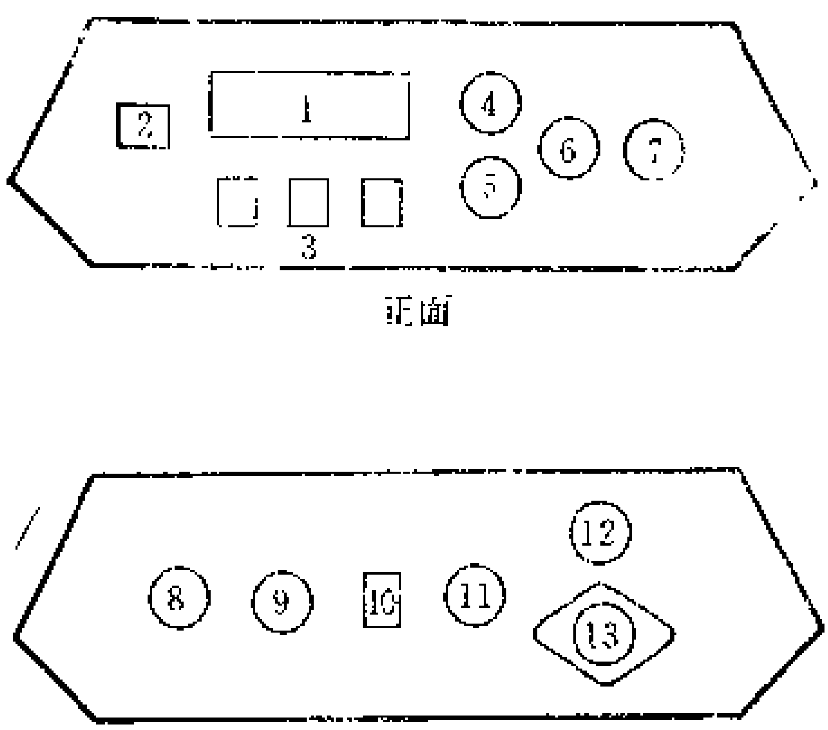


图43-1 PHS 10A数字酸度/离子计面板图

1—数字显示屏 2—电源开关 3—工作选择开关 4—调零钮
5—标定调节钮 6—斜率补偿调节钮 7—温度补偿调节钮
8—测量电极(玻璃电极)插座 9—参考电极(饱和甘汞电极)接线柱
10—接记录仪之输出选择开关 11—与10配套使用之输出信号插座
12—保险丝 13—电源(220V)插座

接通220V电源，按下电源开关2，数字显示屏1上有数字显示。预热5min。准备标准缓冲溶液。准备饱和甘汞电极，电极中饱和氯化钾溶液量应充足并不能有气泡以免断路。准备玻璃电池，使用前应在蒸馏水中浸泡24h以上。将二电极夹在电极夹内，饱和甘汞电极尾端应比玻璃电极尾端低几毫米，以保护玻璃电极之端头玻璃泡.将饱和甘汞电极之引线接在仪器背面接线柱9上，玻璃电极插头插在插座8上。

2．校正

① 将温度补偿调节钮调到与标准缓冲溶液温度相同的位置。

② 单点校正。用与待测液pH值相近的标准缓冲溶液校正.将玻璃电极插头从插座中拔出,工作选择开关3全部放开。调节仪器调零钮4使读数为000,然后按下pH档键.将斜率补偿调节钮6调到98.5%位置.将玻璃电极插头插入插座,洗净并用滤纸吸干电极端头,插入与待测液相近之标准缓冲溶液中.稳定后调节标定调节钮5使显示屏显示出与标准缓冲溶液pH值相同之数字。

③ 多点标定。例如用pH 4.00和pH 9.23两种缓冲溶液校正。

● 将玻璃电极插头从插座中拔出，工作选择开关3全部放开，用调零钮4调至读数为000，然后按下pH键。

● 将玻璃电极插入插座，洗净并吸干电极端头，将电极插入pH 4.00缓冲液中。待数字稳定后，调节标定钮5使读数恰为4.00。

● 将电极洗净吸干后再插入pH 9.23缓冲液中稳定后读出显示数字（设为A）。

● 调节斜率补偿钮6，使数字显示出$\left(9.23+\frac{A-9.23}{2}\right)$的数值。再用标定钮5调至读数为9.23。

● 用上述类似方法再依次用pH 4.00和pH 9.23缓冲

液反复标定。

7. 测定

① 仪器经标定后方可用来测定未知液。

② 将温度补偿钮 7 调至与待测液相同的温度数值。

③ 将电极洗净吸干后插入待测液中，稳定后显示屏显示数字即为待测液pH值。

实验44　温度和压力对泡沫稳定性的影响

（译自莫斯科大学化学系胶体化学专门化实验讲义，
文中个别标题为译者所加。）

【实验目的】

测定一定体积的泡沫中泡沫的液膜破裂活化能和结构因子。

【基本原理】

泡沫是一种粗分散体系，在此体系中分散相是气体，分散介质是液体。一般欲形成稳定的泡沫必须有表面活性物质参加。

Plateau(Пламо) 指出，在平衡的泡沫结构中 3 个相邻的液膜成 120°角交接，从而形成 Gibbs-Plateau(Гиббс-Пламо) 渠道*。每 4 条渠道汇总于一个顶点（图44-1）。最典型的泡沫的气泡形状是五边十二面体（有五角棱边的十二面体），当然也有其它形状的。

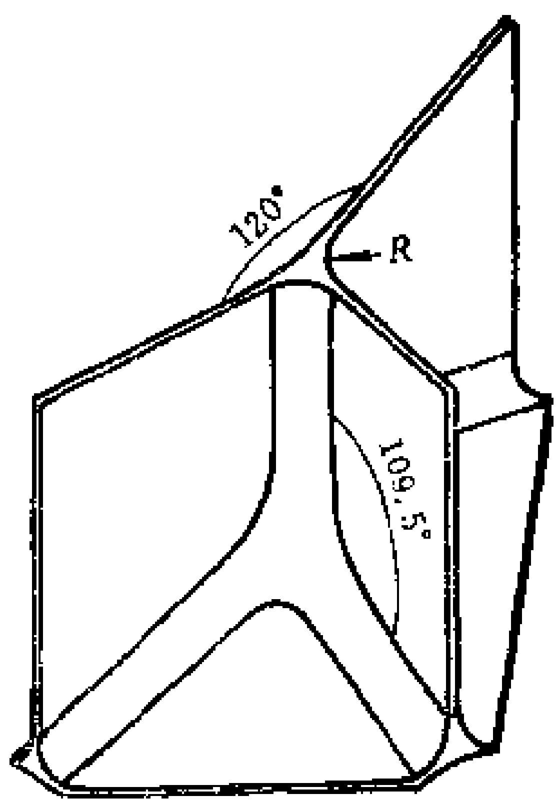


图44-1　泡沫结构示意图

泡沫的结构可以下列参数表征：液膜平均厚度 $\bar{h}$，平均体积比（泡沫体积与其分散介质体积之比）K 和气泡的平均直径 D。泡沫柱的高度 H_m 也是重要的参数。泡沫稳定性的研究就是

* 有的书写作边界或三角区。

要了解对抗导致这些参数变化的各过程的性质。这些过程是

1. 由于受 Gibbs-Plateau 渠道毛细压力 $P_\sigma = 2\sigma/r$*（r 是渠道表面曲率半径，σ 是液体介质的表面张力）和膜中分子楔压共同作用使得吸附层间的介质流向 Gibbs-Plateau 渠道，从而使液膜变薄。当泡沫与干燥空气接触时，因介质的蒸发也可使液膜变薄加速进行。黑膜是具有高稳定性泡沫的液膜，其稳定机制尚不清楚。

2. 在重力作用下 Gibbs-Plateau 渠道中的介质也会外流。平衡时渠道表面的曲率半径 r 随高度而减小

$$r(H) = \sigma/(\rho g H + \Delta P_0) \tag{1}$$

式中：ρ 是分散介质的密度，g 是重力加速度，ΔP_0 是渠道中零位而 $H=0$ 的压力与大气压之压力差。泡沫结构分析就是要了解泡沫体积比与 Gibbs-Plateau 渠道曲率半径及气泡平均直径的关系，如果泡沫的体积比超过临界值 K_e 即可能达平衡状态。K_e 值由泡沫柱高度、气泡的大小及分散介质的性质所决定

$$\bar{K} > K_e = 1.33\rho g H_m \bar{D}/\sigma \tag{2}$$

在体积比大于平均平衡体积比 K_e 的泡沫中，分散介质不易流失，体积比依泡沫高度而平衡分配。当体积比低于 K_e 时，分散介质流失并在泡沫下形成液层（脱水收缩作用）。

3. 对于高分散的泡沫，气泡的平均大小会逐渐增大，这是由于气体通过液膜壁从小气泡向大气泡扩散，这种过程类似于再结晶过程。

4. 泡沫分散性的改变可能与泡沫液膜破裂的活化过程有关。气泡大小变化的动力学可用与一级反应类似的方程描述

$$\bar{D} = D_0 e^{-^{**}K_1 t} = D_0 e^{-^{**} t/t_d} \tag{3}$$

式中：D_0 是气泡的初始大小。实验证明，液膜破裂的速度常数 K_1 及其倒数（称为稳定期）$t_d = 1/K_1$ 通常与泡沫液膜的厚度无关。在

* 原文为 $P_\sigma = \sigma/r$，疑有误。

** 原文有此负号，存疑。

液膜破裂时气泡的增大导致平均平衡体积比 $K_e(D)$ 的增加。当 K_e 大于起始的平均体积比 K 时分散介质开始流失。因此，由于在任一瞬间平均体积比（在指定高度的某一体积比）由气泡平均大小决定，就使可能在研究泡沫体积比 K 随时间变化时研究气泡平均大小增加的动力学，即液膜破裂的动力学。为此要测定稳定期 t_d。

t_d 值和温度及 Gibbs-Plateau 渠道中毛细压力有关。该关系可用下式描述

$$t_d = t_0 e^{u_K/RT} = t_0 e^{-(u_0 - \gamma P_\sigma)/RT} \qquad (4)$$

式中：常数 t_0 一般为 10^{-12}—10^{-13}，表观活化能 u_K 随毛细压力直线下降并与膜破裂的真实活化能 u_0 有关，γ 称为结构因子。式(4)也可用于分析乳状液的稳定性，但是系统地研究此式对分散体系破坏规律的适用性至今尚未进行。

【研究方法】

研究泡沫稳定性的一种装置如图 44-2 所示。图中 1 为带恒

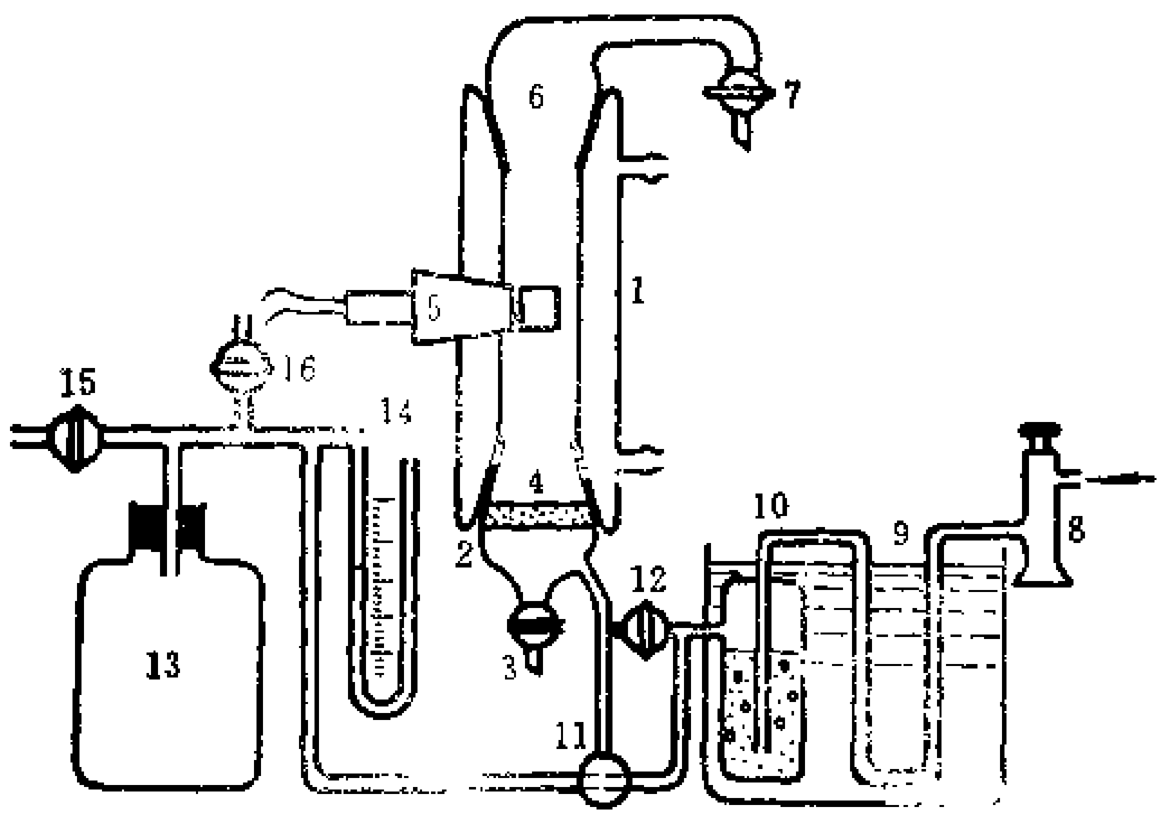


图44-2　研究泡沫稳定性的一种装置

温夹套的泡沫形成室，下塞 2 连有活塞 3 和孔性隔板 4，这一装置是为了制备泡沫并能施加一定的毛细压力。这一方法的实质在于在恒温条件下在孔性隔板上形成泡沫柱，隔板下形成负压。若隔板两边的压差不超过隔板孔中分散介质的毛细压力，在压差的作用下 Gibbs-Plateau 渠道中的介质将流失。气泡中的空气不能通过隔板。这样，在隔板中的毛细压力就等于隔板上的压差 ΔP_0，对于更高位置的泡沫则应还有附加静压力，即

$$\Delta P = \Delta P_0 + \rho g H \tag{5}$$

测定泡沫的体积比可用电导法。许多工作证明，一定体积泡沫之电阻 R 与分散介质之电阻 R_0 之比正比于泡沫的体积比

$$K = 0.33\ \frac{R}{R_0} \tag{6}$$

电导电极 5 嵌在形成室 1 中，电极要垂直安放。电阻值用电导仪或电桥测量。形成室上方有出口塞 6 和活塞 7。形成泡沫的空气经微调阀 8 通入。9 是热交换管。10是使空气用水蒸气饱和的洗瓶。11是三通活塞。活塞12是为了在不制备泡沫时使体系与大气接通。形成室通过活塞 11 可与水泵连接。13 是缓冲瓶。14 是压力计。15 和 16 是普通两通活塞。

【实验步骤】

1. 将恒温夹套垂直固定在支架上并与超级恒温槽连接。根据要求的温度调节恒温槽，将装有泡沫形成液的试剂瓶放入恒温槽浴池中。打开活塞12，使通大气并由阀门 8 经热交换器 9 和饱和洗瓶 10 通过空气流。

2. 盖上形成室 1 上之塞子 6，并打开活塞 7。在下塞 2 上（关闭活塞 3）倒入 5ml 泡沫形成液，并将其接到形成室上，用橡皮筋固定。

3. 将电导电极插入泡沫形成液中，用电导仪测出其电阻R_0，并根据实验要求测出不同温度时形成液的电阻值。溶液的电阻测毕后，洗净电导电极，插入泡沫形成室夹套上的侧孔并固定之。电极平面应与水平面垂直。

4. 打开活塞3，调节三通活塞11使形成室与压缩空气接通，关闭活塞12(与大气隔断，但与形成室接通)。调节微调阀8，使形成室中泡沫以10—20s升高1cm的速度增加。此后阀门8不再调节。

5. 形成室1被泡沫充满后，使上塞6中也充入少量泡沫。打开活塞12使与大气接通，关闭活塞3和7，测量泡沫的电阻，每15s—2min测量一次，至少要测10—20个数据，且直至电阻变化不小于10倍。同时记下恒温槽中温度计之读数。这组数据用以计算泡沫破裂速度。

6. 在研究毛细压力对泡沫破坏动力学的影响时先要打开上塞活塞7，拆下上塞2，倒出剩余的气泡形成液，并重新倒入新的溶液，再将仪器装好。打开活塞15，关闭活塞16，用水泵抽气，使缓冲瓶13形成真空，关闭活塞15。打开活塞3，关闭活塞12，使形成室中形成新的泡沫，泡沫充满后使活塞12与大气接通。关闭活塞7，转动三通活塞11使形成室1与缓冲瓶13接通，开始测量泡沫的电阻。

7. 研究温度对泡沫破坏动力学的影响时，将恒温槽的温度调至要求的数值，恒温时间不短于10min后，依实验步骤5和6进行实验。每一温度下溶液的电阻在实验步骤4中已测定。

【结果处理】

1. 求泡沫的稳定期t_d

根据式(2)可知，气泡的平均直径$\bar{D}$与泡沫平均体积比$\bar{K}$成正比。结合式(3)，稳定期可由$\lg \bar{K}-t$关系线的斜率求得。即，由式(6)求出$\bar{K}$，作$\lg \bar{K}-t$关系图，由下式求出t_d

$$t_d=\left(2.3\ \frac{\mathrm{d}\lg K}{\mathrm{d}t}\right)^{-1} \tag{7}$$

当毛细压力不大，原始泡沫平均体积比 $K(t=0$时$)$大于平衡体积比 K_e 时，在开始阶段泡沫平均体积比没有变化(图44-3，曲线 1)。当毛细压力大，$K(t=0)<K_e$ 时，Gibbs-Plateau渠道中多余的介质就会流出(图 44-3，曲线 2)。以上两种情况下的 t_d 值均可由 $\lg K$-t 图上曲线的直线部分之斜率求出。

2. 求泡沫液膜破裂的表观活化能 u_k

根据式(4)，作 $\lg t_d$-$1/T$ 图(图 44-4)可求出 u_k。

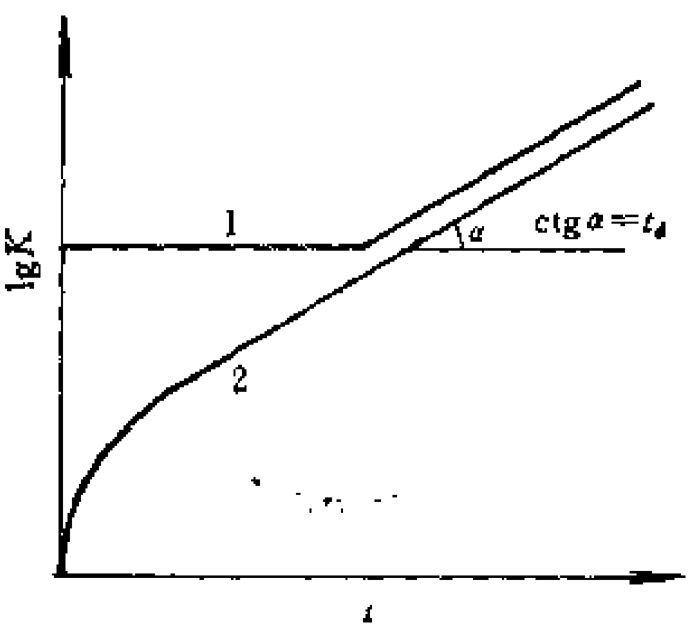


图44-3 lgK-t图

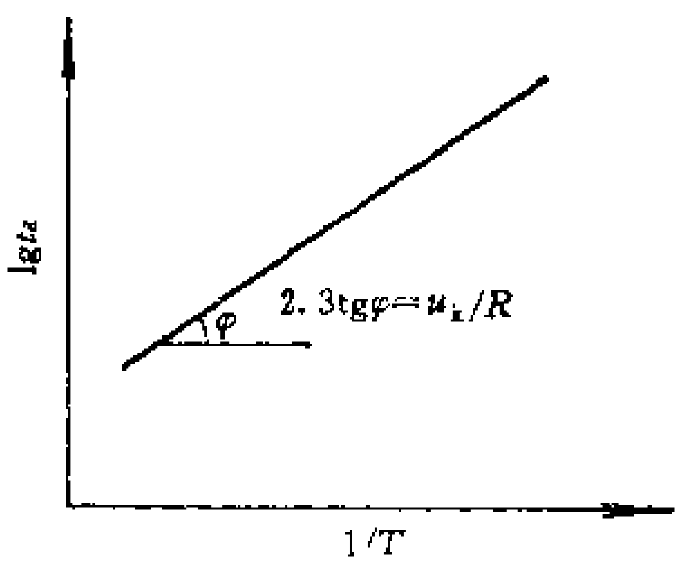


图44-4 $\lg t_d$-$1/T$图

$$u_k=2.3RT\ \frac{\mathrm{d}\lg t_d}{\mathrm{d}T} \tag{8}$$

3. 求真实活化能 u_0 和结构因子 γ

如果 $t_0=10^{-12}$—10^{-13}s，结构因子 γ 和真实活化能 u_0 可由在同一温度下泡沫稳定性与毛细压力关系求出。为此，作 $\lg t_d-P_\sigma$ 图(图 44-5)，由直线的斜率求得结构因子 γ

$$\gamma=-2.3RT\ \frac{\mathrm{d}\lg t_d}{\mathrm{d}P_\sigma} \tag{9}$$

由该直线与纵轴之交点 $\lg t^*$，可求得 u_0

$$u_0 = 2.3RT \lg \frac{t^*}{t_0} \quad (10)$$

若有几个温度下稳定性与毛细压力关系的数据，也可以更方便地求出 u_0、γ 和 t_0 值：在 $\lg t_d - P_\sigma$ 图上不同温度的结果各成直线，这些直线应相交于一点(见图44-5)。交点的纵轴值即为 $\lg t_0$。由每根直线的斜率依式(9)可求出 γ；由直线与纵轴之交点依式(10)可求得 u_0。将所得 γ 和 u_0 取平均值。

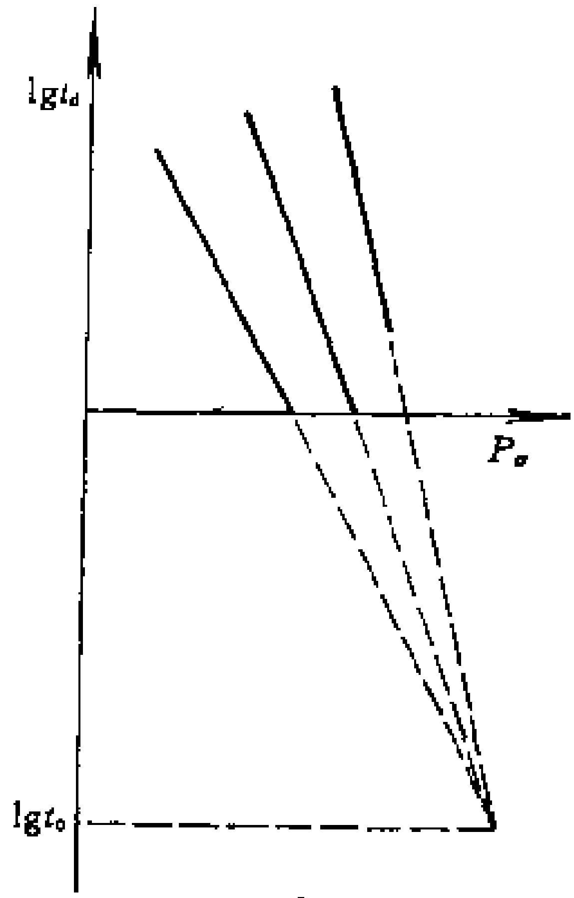


图44-5 $\lg t_d$-P_σ图

【参考资料】

[1] Тихомиров, В.К., «Пены», М, Химия(1975).

[2] Перцов, А. В., Чернин, В.Н., Чистяков, В.Е., Щукин, Е.Д., ДАН СССР, 238,1395 (1978).

附 录 1

中华人民共和国法定计量单位

我国的法定计量单位(以下简称法定单位)包括：

(1) 国际单位制的基本单位(见表 1-1)；

(2) 国际单位制的辅助单位(见表 1-2)；

(3) 国际单位制中具有专门名称的导出单位(见表 1-3)；

(4) 国家选定的非国际单位制单位(见表 1-4)；

(5) 由以上单位构成的组合形式的单位；

(6) 由词头和以上单位所构成的十进倍数和分数单位（词头见表 1-5)。

法定单位的定义、使用方法等，由国家计量局另行规定。

表1-1 国际单位制的基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克(公斤)	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

表1-2 国际单位制的辅助单位

量的名称	单位名称	单位符号
平面角	弧度	rad
立体角	球面度	sr

表1-3　国际单位制中具有专门名称的导出单位

量的名称	单位名称	单位符号	其它表示式例
频率	赫[兹]	Hz	s^{-1}
力，重力	牛[顿]	N	$kg\cdot m/s^2$
压力，压强，应力	帕[斯卡]	Pa	N/m^2
能量，功，热	焦[耳]	J	$N\cdot m$
功率，辐射通量	瓦[特]	W	J/s
电荷量	库[仑]	C	$A\cdot s$
电位，电压，电动势	伏[特]	V	W/A
电容	法[拉]	F	C/V
电阻	欧[姆]	Ω	V/A
电导	西[门子]	S	A/V
磁通量	韦[伯]	Wb	$V\cdot s$
磁通量密度，磁感应强度	特[斯拉]	T	Wb/m^2
电感	亨[利]	H	Wb/A
摄氏温度	摄氏度	℃	
光通量	流[明]	lm	$cd\cdot sr$
光照度	勒[克斯]	lx	lm/m^2
放射性活度	贝可[勒尔]	Bq	s^{-1}
吸收剂量	戈[瑞]	Gy	J/kg
剂量当量	希[沃特]	Sv	J/kg

表1-4 国家选定的非国际单位制单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时间	分 [小]时 天(日)	min h d	1min = 60s 1h = 60min = 3600s 1d = 24h = 86400s
平面角	[角]秒 [角]分 度	(″) (′) (°)	1″ = (π/648000)rad (π为圆周率) 1′ = 60″ = (π/10800)rad 1° = 60′ = (π/180)rad
旋转速度	转每分	r/min	1r/min = (1/60)s^{-1}
长度	海里	n mile	1n mile = 1852m (只用于航程)
速度	节	kn	1kn = 1n mile/h = (1852/3600)m/s (只用于航行)
质量	吨 原子质量单位	t u	1t = 10^3kg 1u≈1.6605655×10^{-27}kg
体积	升	L, (l)	1L = 1dm^3 = $10^{-3}m^3$
能	电子伏	eV	1eV≈1.6021892×10^{-19}J
级差	分贝	dB	
线密度	特[克斯]	tex	1tex = 1g/km

表1-5 用于构成十进倍数和分数单位的词头

所表示的因数	词头名称	词头符号
10^{18}	艾[可萨]	E
10^{15}	拍[它]	P
10^{12}	太[拉]	T
10^{9}	吉[咖]	G
10^{6}	兆	M
10^{3}	千	k
10^{2}	百	h
10^{1}	十	da
10^{-1}	分	d
10^{-2}	厘	c
10^{-3}	毫	m
10^{-6}	微	μ
10^{-9}	纳[诺]	n
10^{-12}	皮[可]	p
10^{-15}	飞[母托]	f
10^{-18}	阿[托]	a

注：1. 周、月、年（年的符号为a）为一般常用时间单位。

2. [ ]内的字，是在不致混淆的情况下，可以省略的字。

3. ( )内的字为前者的同义语。

4. 角度单位度分秒的符号不处于数字后时，用括弧。

5. 升的符号中，小写字母 l 为备用符号。

6. r 为"转"的符号。

7. 人民生活和贸易中，质量习惯称为重量。

8. 公里为千米的俗称，符号为 km。

9. 10^4称为万，10^8称为亿，10^{12}称为万亿，这类数词的使用不受词头名称的影响，但不应与词头混淆。

附　录　2

部分法定计量单位与非法定计量单位换算表

$1m = 10^9 nm = 10^{10}$ Å

$1N = 10^5 dyn$

$1Pa = 10dyn \cdot cm^{-2} = 7.501 \times 10^{-3} mmHg(Torr)$

$= 9.869 \times 10^{-6} atm$

$1J = 10^7 erg = 0.2390 cal$

$1Pa \cdot s = 10P = 10^3 cP$

附 录 3

常用物理常数表

常数名称	符 号	数 值	单位（SI）	单位(CGS)
真空光速	c	2.99792458	$10^{8}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$	$10^{10}\mathrm{cm\cdot s^{-1}}$
真空介电常数	ε_0	8.85418782	$10^{-12}\mathrm{F\cdot m^{-1}}$	
电子电荷	e	1.6021892	$10^{-19}\mathrm{C}$	
		4.803242		$10^{-10}\mathrm{esu}$
原子质量单位	u	1.6605655	$10^{-27}\mathrm{kg}$	$10^{-24}\mathrm{g}$
电子静质量	m_e	0.9109534	$10^{-30}\mathrm{kg}$	$10^{-27}\mathrm{g}$
质子静质量	m_p	1.6726485	$10^{-27}\mathrm{kg}$	$10^{-24}\mathrm{g}$
电子荷质比	e/m_e	1.7588047	$10^{11}\mathrm{C\cdot kg^{-1}}$	
		5.272764		$10^{17}\mathrm{esu\cdot g^{-1}}$
Bohr 磁子	μ_B	9.274078	$10^{-24}\mathrm{J\cdot T^{-1}}$	$10^{-21}\mathrm{erg\cdot G^{-1}}$
Avogadro 常数	N_A	6.022045	$10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$	$10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$
Boltzmann 常数	k	1.380662	$10^{-23}\mathrm{J\cdot K^{-1}}$	$10^{-16}\mathrm{erg\cdot {}^\circ C^{-1}}$
Faraday 常数	F	9.648456	$10^{4}\mathrm{C\cdot mol^{-1}}$	
		2.8925342		$10^{14}\mathrm{esu\cdot mol^{-1}}$
Planck 常数	h	6.626176	$10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$	$10^{-27}\mathrm{erg\cdot s}$
气体常数	R	8.31441	$\mathrm{J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}}$	$\mathrm{erg\cdot {}^\circ C^{-1}\cdot mol^{-1}}$
万有引力常数	G	6.6720	$10^{-11}\mathrm{N\cdot m^{2}\cdot kg^{-2}}$	$10^{-8}\mathrm{dyn\cdot cm^{2}\cdot g^{-2}}$
重力加速度	g	9.80665	$\mathrm{m\cdot s^{-2}}$	$10^{2}\mathrm{cm\cdot s^{-2}}$

附 录 4

不同温度时水的密度、粘度及与空气界面上的表面张力

t/°C	$d/(g \cdot cm^{-3})$	$\eta/(10^{-3} Pa \cdot s)$	$\gamma/(mN \cdot m^{-1})$
0	0.99987	1.787	75.64
5	0.99999	1.519	74.92
10	0.99973	1.307	74.22
11	0.99963	1.271	74.07
12	0.99952	1.235	73.93
13	0.99940	1.202	73.78
14	0.99927	1.169	73.64
15	0.99913	1.139	73.49
16	0.99897	1.109	73.34
17	0.99880	1.081	73.19
18	0.99862	1.053	73.05
19	0.99843	1.027	72.90
20	0.99823	1.002	72.75
21	0.99802	0.9779	72.59
22	0.99780	0.9548	72.44
23	0.99756	0.9325	72.28
24	0.99732	0.9111	72.13
25	0.99707	0.8904	71.97
26	0.99681	0.8705	71.82
27	0.99654	0.8513	71.66
28	0.99626	0.8327	71.50
29	0.99597	0.8148	71.35
30	0.99567	0.7975	71.18
40	0.99224	0.6529	69.56
50	0.98807	0.5468	67.91
90	0.96534	0.3147	60.75

附　录　5

不同温度时某些液体的密度

化　合　物	$d/(g\cdot cm^{-3})$						
	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃
CH_2CHCH_2OH，丙烯醇	0.8681	—	—	0.8421	—	—	—
$C_6H_5NH_2$，苯胺	1.0390	1.0303	1.0218	1.0131	1.0045	0.9958	0.9872
CH_3COCH_3，丙酮	0.8125	0.8014	0.7905	0.7793	0.7682	0.7560	—
CH_3CN，乙腈	0.8035	0.7926	0.7822	0.7713	—	—	—
$C_6H_5COCH_3$，苯乙酮	—	—	—	1.0194	1.0106	1.0021	0.9757
$C_6H_5CH_2OH$，苯甲醇	1.0608	1.0532	1.0454	1.0376	1.0297	1.0219	—
C_6H_6，苯	—	0.8895	0.8790	0.8685	0.8576	0.8466	0.8357
C_6H_5Br，溴苯	1.5218	1.5083	1.4952	1.4815	1.4682	1.4546	1.4411
H_2O，水	0.9999	0.9997	0.9982	0.9957	0.9922	0.9881	0.9832
C_6H_{14}，已烷	0.6770	0.6683	0.6593	0.6505	0.6412	0.6318	0.6229
$CH_2OHCHOHCH_2OH$，甘油	1.2734	1.2671	1.2613	1.2552	1.2490	1.2423	1.2359
$(C_2H_5)_2O$，乙醚	0.7363	0.7250	0.7135	0.7018	0.6898	0.6775	0.6650
CH_3OH，甲醇	0.8067	0.8000	0.7915	0.7825	0.7740	0.7650	0.7565
$HCOOCH_3$，甲酸甲酯	1.0032	0.9886	0.9742	—	—	—	—
$C_6H_5NO_2$，硝基苯	1.2231	1.2131	1.2033	1.1936	1.1837	1.1740	1.1638
C_5H_5N，氮杂苯	1.0030	0.9935	0.982[illegible]	0.9729	0.9629	0.9526	0.9424
Hg，汞	13.595	13.571	13.546	13.522	13.497	13.473	13.449
CS_2，二硫化碳	1.2927	1.2778	1.2632	1.2482	—	—	—
C_4H_4S，硫茂	—	—	1.0647	1.0524	—	—	—
$C_6H_5CH_3$，甲苯	0.8855	0.8782	0.8670	0.8580	—	—	—
CH_3COOH，乙酸	—	—	1.049[illegible]	1.0392	1.0282	1.0175	1.0060
$(CH_3CO)_2O$，乙酐	1.1053	1.0930	1.081[illegible]	1.0690	1.0567	1.0443	—
$C_6H_5NHNH_2$，苯肼	—	—	1.0981	1.0869	1.0817	1.0737	1.0653
C_6H_5Cl，氯苯	1.1277	1.1171	1.1062	1.0954	1.0846	1.0742	1.0636
$CHCl_3$，氯仿	1.5264	1.5077	1.4890	1.4700	1.4509	1.4334	1.4114
CCl_4，四氯化碳	1.6326	1.6135	1.5941	1.5748	1.5557	1.5361	1.5163
C_2H_5OH，乙醇	0.8063	0.7979	0.7895	0.7810	0.772[illegible]	0.7632	0.7544

附　录　6

不同温度时某些液体的粘度

化　合　物	$\eta/10^3P$						
	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃
CH_2CHCH_2OH，丙烯醇	—	—	10.72	—	—	—	—
$C_6H_5NH_2$，苯胺	—	6.55	4.48	3.19	2.41	1.89	1.56
CH_3COCH_3，丙酮	3.97	3.61	3.25	2.96	2.71	2.46	—
CH_3CN，乙腈	—	—	2.91	2.78	—	—	—
$C_6H_5COCH_3$，苯乙酮	—	—	—	15.11	12.65	11.00	—
$C_6H_5CH_2OH$，苯甲醇	—	—	—	4.65	—	—	—
C_6H_6，苯	9.00	7.57	6.47	5.66	4.82	4.36	3.95
C_6H_5Br，溴苯	15.2	12.75	11.23	9.85	8.9	7.9	7.2
H_2O，水	17.92	13.10	10.09	8.00	6.54	5.49	4.69
C_6H_{14}，己烷	3.97	3.55	3.20	2.90	2.64	2.48	2.21
$CH_2OHCHOHCH_2OH$，甘油	121.1	39.50	14.8	5.87	3.30	1.80	1.02
$(C_2H_5)_2O$，乙醚	2.79	2.58	2.34	2.13	1.97	1.80	1.66
CH_3OH，甲醇	8.17	—	5.84	—	4.50	3.96	3.51
$HCOOCH_3$，甲酸甲酯	4.29	3.81	3.46	3.19	—	—	—
$C_6H_5NO_2$，硝基苯	30.9	23.0	20.30	16.34	14.4	12.4	10.9
C_5H_5N，氮杂苯	13.6	11.3	9.58	8.29	7.24	6.39	5.69
Hg，汞	16.85	16.15	15.54	14.99	14.50	14.07	13.67
CS_2，二硫化碳	4.33	3.96	3.66	3.41	3.19	—	—
C_4H_4S，硫茂	—	—	6.62	5.84	—	—	—
$C_6H_5CH_3$，甲苯	—	6.68	5.90	5.26	4.67	—	—
CH_3COOH，乙酸	—	—	12.2	10.4	9.0	7.4	7.0
$(CH_3CO)_2O$，醋乙酐	—	—	—	7.83	—	—	—
$C_6H_5NHNH_2$，苯肼	—	—	4.56	4.43	4.04	—	—
C_6H_5Cl，氯苯	10.60	9.1	7.94	7.11	6.40	5.71	5.20
$CHCl_3$，氯仿	6.99	6.25	5.68	5.14	4.64	4.24	3.89
CCl_4，四氯化碳	13.29	11.32	9.65	8.43	7.39	6.51	5.85
C_2H_5OH，乙醇	17.85	14.51	11.94	9.91	8.23	7.01	5.91

注：SI制中粘度单位是Pa·s，1Pa·s＝10P。

附 录 7

不同温度时某些液体的表面张力

化合物	γ/(mN·m⁻¹)						
	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃
CH_2CHCH_2OH，丙烯醇	—	—	25.63	24.92	—	—	—
$C_6H_5NH_2$，苯胺	45.42	44.38	43.30	42.24	41.20	40.1	38.4
CH_3COCH_3，丙酮	25.21	25.0	23.32	22.01	21.16	19.9	18.61
CH_3CN，乙腈	—	—	29.10	27.80	—	—	—
$C_6H_5COCH_3$，苯乙酮	—	39.6	38.21	—	—	—	—
$C_6H_5CH_2OH$，苯甲醇	—	—	29.96	38.94	—	—	—
C_6H_6，苯	—	30.26	28.90	27.61	26.26	24.98	23.72
C_6H_5Br，溴苯	—	36.34	35.09	—	—	—	—
H_2O，水	75.64	74.22	72.75	71.18	69.56	67.91	66.18
C_6H_{14}，己烷	20.52	19.4	18.42	17.4	16.35	15.3	14.2
$CH_2OHCHOHCH_2OH$，甘油	—	—	63.40	—	—	—	—
$(C_2H_5)_2O$，乙醚	—	—	17.40	15.95	—	—	—
CH_3OH，甲醇	24.5	23.5	22.6	21.8	20.9	20.1	19.3
$HCOOCH_3$，甲酸甲酯	—	—	24.64	23.09	—	—	—
$C_6H_5NO_2$，硝基苯	46.4	45.20	43.90	42.7	41.5	40.2	39.0
C_5H_5N，氮杂苯	—	—	38.0	—	35.0	—	—
CS_2，二硫化碳	—	—	32.25	30.79	—	—	—
C_4H_4S，硫茂	—	—	33.10	—	30.1	—	—
$C_6H_5CH_3$，甲苯	30.8	29.6	23.53	27.40	26.2	25.0	23.8
CH_3COOH，乙酸	29.7	28.8	27.63	26.8	25.8	24.65	23.8
$(CH_3CO)_2O$，乙酐	—	—	32.65	31.22	30.05	29.0	—
$C_6H_5NHNH_2$，苯肼	—	—	45.55	44.31	—	—	40.40
C_6H_5Cl，氯苯	36.0	34.8	33.28	32.3	31.1	29.9	28.7
$CHCl_3$，氯仿	—	28.50	27.28	25.89	—	—	21.73
CCl_4，四氯化碳	29.38	28.05	26.70	25.54	24.41	23.22	22.38
C_2H_5OH，乙醇	24.05	23.14	22.32	21.48	20.60	19.80	19.01
C_7H_{16}，正庚烷	—	21.12	20.14	19.17	18.18	17.20	16.22
$C_{16}H_{34}$，十六烷	—	—	27.47	26.63	25.76	24.91	24.06
C_6H_{12}，环己烷	—	26.43	25.24	24.06	22.87	21.68	20.49

附 录 8

彼此互相饱和时两种液体的界面张力

液体	t/℃	γ/(mN·m^{-1})	液体	t/℃	γ/(mN·m^{-1})
水-正己烷	20	51.1	水-甲苯	25	36.1
水-正辛烷	20	50.8	水-乙基苯	17.5	31.35
水-四氯化碳	20	45	水-苯甲醇	22.5	4.75
水-乙醚	20	10.7	水-苯胺	20	5.77
水-异丁醇	18	2.1	汞-正辛烷	20	374.7
水-异戊醇	18	5.0	汞-异丁醇	20	342.7
水-正辛醇	20	8.5	汞-乙醚	20	379
水-二丙胺	20	1.66	汞-苯	20	357.2
水-庚酸	20	7.0	汞-甲苯	20	359
水-苯	20	35.00			

附　录　9

不同温度时 KCl 水溶液的电导率

t/℃	$\kappa/(\Omega^{-1}\cdot cm^{-1})$		
	0.01mol·l⁻¹	0.02mol·l⁻¹	0.10mol·l⁻¹
10	0.001020	0.00194	0.00933
11	0.001045	0.002043	0.00956
12	0.001070	0.002093	0.00979
13	0.001095	0.002142	0.01002
14	0.001021	0.002193	0.01025
15	0.001147	0.002243	0.01048
16	0.001173	0.002294	0.01072
17	0.001199	0.002345	0.01095
18	0.001225	0.002397	0.01119
19	0.001251	0.002449	0.01143
20	0.001278	0.002501	0.01167
21	0.001305	0.002553	0.01191
22	0.001332	0.002606	0.01215
23	0.001359	0.002659	0.01239
24	0.001386	0.002712	0.01264
25	0.001413	0.002765	0.01288
26	0.001441	0.002819	0.01313
27	0.001468	0.002873	0.01337
28	0.001496	0.002527	0.01362
29	0.001524	0.002981	0.01387
30	0.001552	0.003036	0.01412
31	0.001581	0.003091	0.01437
32	0.001609	0.003146	0.01462
33	0.001638	0.003201	0.01488
34	0.001667	0.003256	0.01513
35		0.003312	0.01539

附 录 10

某些表面活性剂的临界胶束浓度

序号	化合物	t / ℃	$\frac{cmc}{mol \cdot l^{-1}}$
1	$C_{11}H_{23}COONa$	25	2.6×10^{-2}
2	$C_{12}H_{25}COOK$	25	1.25×10^{-2}
3	$C_{15}H_{31}COOK$	50	2.2×10^{-3}
4	$C_{17}H_{35}COOK$	55	4.5×10^{-4}
5	$C_{17}H_{33}COOK$ (油酸钾)	50	1.2×10^{-3}
6	松香酸钾	25	1.2×10^{-2}
7	$C_{8}H_{17}SO_4Na$	40	1.4×10^{-1}
8	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	40	3.3×10^{-2}
9	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	40	8.7×10^{-3}
10	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	40	2.4×10^{-3}
11	$C_{15}H_{31}SO_4Na$	40	1.2×10^{-3}
12	$C_{16}H_{33}SO_4Na$	40	5.8×10^{-4}
13	$C_{8}H_{17}SO_3Na$	40	1.6×10^{-1}
14	$C_{10}H_{21}SO_3Na$	40	4.1×10^{-2}
15	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	40	9.7×10^{-3}
16	$C_{14}H_{29}SO_3Na$	40	2.5×10^{-3}
17	$C_{16}H_{33}SO_3Na$	50	7×10^{-4}
18	p-n-$C_6H_{13}C_6H_4SO_3Na$	75	3.7×10^{-2}
19	p-n-$C_7H_{15}C_6H_4SO_3Na$	75	2.1×10^{-2}
20	p-n-$C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$	35	1.5×10^{-2}
21	p-n-$C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3Na$	50	3.1×10^{-3}
22	p-n-$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	60	1.2×10^{-3}
23	p-n-$C_{14}H_{29}C_6H_4SO_3Na$	75	6.6×10^{-4}
24	$C_{12}H_{25}NH_2\cdot HCl$	30	1.4×10^{-2}
25	$C_{16}H_{33}NH_2\cdot HCl$	55	8.5×10^{-4}
26	$C_{18}H_{37}NH_2\cdot HCl$	60	5.5×10^{-4}
27	$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$	25	2.6×10^{-1}
28	$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	25	6.8×10^{-2}
29	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	25	1.6×10^{-2}
30	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	30	2.1×10^{-3}
31	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	25	9.2×10^{-4}
32	$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Cl$	25	1.5×10^{-2}

（续表）

序号	化合物	$\frac{t}{℃}$	$\frac{cmc}{mol \cdot l^{-1}}$
33	$C_{14}H_{29}(NC_5H_5)Br$	30	2.6×10^{-3}
34	$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	25	9.0×10^{-4}
35	$C_{18}H_{37}(NC_5H_5)Cl$	25	2.4×10^{-4}
36	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	27	2.5×10^{-1}
37	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	9.7×10^{-2}
38	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	60	8.6×10^{-2}
39	$C_{10}H_{21}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	1.3×10^{-2}
40	$C_{12}H_{25}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	1.3×10^{-3}
41	$C_6H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	20	7.4×10^{-2}
42	$C_6H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	40	5.2×10^{-2}
43	$C_8H_{17}(OC_2H_4)_6OH$	—	9.9×10^{-3}
44	$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_6OH$	—	9×10^{-4}
45	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	—	8.7×10^{-5}
46	$C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_6OH$	—	1.0×10^{-5}
47	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_6OH$	—	1×10^{-6}
48	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH^+$	25	4×10^{-5}
49	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH^+$	25	5×10^{-5}
50	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$	—	1×10^{-4}
51	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$	—	1.4×10^{-4}
52	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{14}OH$	25	5.5×10^{-5}
53	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$	25	6.0×10^{-5}
54	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{31}OH$	25	8.0×10^{-5}
55	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_7OH$	25	1.7×10^{-6}
56	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_9OH$	25	2.1×10^{-6}
57	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{12}OH$	25	2.3×10^{-6}
58	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{15}OH$	25	3.1×10^{-6}
59	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{21}OH$	25	3.9×10^{-6}
60	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_2H$	25	1.3×10^{-4}
61	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_3H$	25	9.7×10^{-5}
62	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_4H$	25	1.3×10^{-4}
63	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_5H$	25	1.5×10^{-4}
64	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_6H$	25	2.1×10^{-4}

（续表）

序号	化 合 物	t ℃	$\frac{cmc}{mol \cdot l^{-1}}$
65	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_7H$	25	2.5×10^{-4}
66	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_8H$	25	2.8×10^{-4}
67	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_9H$	25	3.0×10^{-4}
68	p-t-$C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10}H$	25	3.3×10^{-4}
69	$C_8H_{17}OCH(CHOH)_5$（辛基β-D-葡萄糖甙）	25	2.5×10^{-2}
70	$C_{10}H_{21}OCH(CHOH)_5$	25	2.2×10^{-3}
71	$C_{12}H_{25}OCH(CHOH)_5$	25	1.9×10^{-4}
72	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_2(OC_2H_4)_{1.6}OH$	20	4.7×10^{-2}
73	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_3(OC_2H_4)_{9.7}OH$	20	3.2×10^{-2}
74	$C_6H_{13}[OCH_2CH(CH_3)]_4(OC_2H_4)_{9.6}OH$	20	1.9×10^{-2}
75	$C_7H_{15}[OCH_2CH(CH_3)]_3(OC_2H_4)_{8.7}OH$	20	1.1×10^{-2}
76	n-$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2O$	27	2.1×10^{-3}
77	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{9.5}H$**	25	$7.8—9.2\times10^{-5}$
78	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{10.5}H$**	25	$7.5—9\times10^{-5}$
79	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{15}H$**	25	$1.1—1.3\times10^{-4}$
80	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{20}H$**	25	$1.35—1.75\times10^{-4}$
81	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{30}H$**	25	$2.5—3.0\times10^{-4}$
82	$C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{100}H$**	25	1.0×10^{-3}
83	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{7.0}CH_3$*	27	8.0×10^{-4}
84	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{11.9}CH_3$*	27	10.5×10^{-4}
85	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{12.8}CH_3$*	27	14.0×10^{-4}
86	$C_9H_{19}COO(C_2H_4O)_{16.0}CH_3$**	27	16.0×10^{-4}
87	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2—CH_2(C_2H_4O)_{8.2}CH_3$	25	5.6×10^{-5}
88	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2—CH_2(C_2H_4O)_{12.3}CH_3$	25	2.0×10^{-5}
89	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2—CH_2(C_2H_4O)_{17.3}CH_3$	25	1.5×10^{-5}
90	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]_9Si(CH_3)_2—CH_2(C_2H_4O)_{17.3}CH_3$	25	5.0×10^{-5}

* 氧乙烯数为平均值，产品经分子蒸馏提纯。

** 商品未经分子蒸馏提纯。

注：本表选自赵国玺编著“表面活性剂物理化学”，北京大学出版社，1984。

附 录 11

某些表面活性剂的 HLB 值

表 面 活 性 剂	商品名称	类型*	HLB
失水山梨醇三油酸酯	Span 85（斯班85）	N	1.8
失水山梨醇三油酸酯	Arlacel 85	N	1.8
失水山梨醇三硬脂酸酯	Span 65	N	2.1
乙二醇脂肪酸酯	Emcol EO-50	N	2.7
丙二醇脂肪酸酯	Emcol PO-50	N	3.4
丙二醇单硬脂酸酯	（"纯"化合物）	N	3.4
失水山梨醇倍半油酸酯	Arlacel 83	N	3.7
甘油单硬脂酸酯	（"纯"化合物）	N	3.8
失水山梨醇单油酸酯	Span 80	N	4.3
失水山梨醇单硬脂酸酯	Span 60	N	4.7
二乙二醇脂肪酸酯	Emcol DP-50	N	5.1
二乙二醇单月桂酸酯	Atlas G-2124	N	6.1
失水山梨醇单棕榈酸酯	Span 40	N	6.7
四乙二醇单硬脂酸酯	Atlas G-2147	N	7.7
聚氧丙烯硬脂酸酯	Atlas G-3608	N	8
失水山梨醇单月桂酸酯	Span 20	N	8.6
聚氧乙烯脂肪酸酯	Emulphor VN-430	N	9
聚氧乙烯月桂醚	Brij 30	N	9.5
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 61（吐温61）	N	9.6
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 81	N	10.0
聚氧乙烯失水山梨醇三硬脂酸酯	Tween 65	N	10.5
聚氧乙烯失水山梨醇三油酸酯	Tween 85	N	11
聚氧乙烯单油酸酯	PEG 400 单油酸酯	N	11.4
烷基芳基磺酸盐	Atlas G-3300	A	11.7
三乙醇胺油酸盐		A	12
烷基酚聚氧乙烯醚	Igepal CA-630	N	12.8
聚氧乙烯单月桂酸酯	PEG 400 单月桂酸酯	N	13.1
聚氧乙烯蓖麻油	Atlas G-1794	N	13.3
聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	Tween 21	N	13.3

（续表）

表面活性剂	商品名称	类型*	HLB
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯	Tween 60	N	14.9
聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯	Tween 80	N	15
聚氧乙烯失水山梨醇单棕榈酸酯	Tween 40	N	15.6
聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	Tween 20	N	16.7
油酸钠		A	18
油酸钾		A	20
N-十六烷基-N-乙基吗啉基乙基硫酸盐	Atlas G-263	C	25—30
月桂基硫酸钠（十二烷基硫酸钠）	（纯化合物）	A	40
聚醚 L31	Pluronic L31	N	3.5
聚醚 L61	Pluronic L61	N	3
聚醚 L81	Pluronic L81	N	2
聚醚 L42	Pluronic L42	N	8
聚醚 L62	Pluronic L62	N	7
聚醚 L72	Pluronic L72	N	6.5
聚醚 L63	Pluronic L63	N	11
聚醚 L64	Pluronic L64	N	15
聚醚 F68	Pluronic F68	N	29
聚醚 F88	Pluronic F88	N	24
聚醚 F108	Pluronic F108	N	27
聚醚 L35	Pluronic L35	N	18.5

* N—非离子；A—负离子；C—正离子。

注：本表选自赵国玺编著“表面活性剂物理化学”，北京大学出版社，1984。

附　录　12

滴体积法测定表面张力的校正因子 F 数值表

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
37.04	0.2198	18.66	0.2296	10.62	0.2395	6.641	0.2482
36.32	2200	18.22	2300	10.48	2398	6.530	2485
35.25	2203	17.94	2303	10.27	2401	6.458	2487
34.56	2206	17.52	2307	10.14	2403	6.351	2490
33.57	2210	17.25	2309	9.95	2407	6.281	2492
32.93	2212	16.86	2313	9.82	2410	6.177	2495
31.99	2216	16.60	2316	9.63	2413	6.110	2497
31.39	2218	16.23	2320	9.51	2415	6.016	2500
30.53	2222	15.98	2323	9.33	2419	5.945	2502
29.95	2225	15.63	2326	9.21	2422	5.850	2505
29.13	2229	15.39	2329	9.04	2425	5.787	2507
28.60	2231	15.05	2333	8.93	2427	5.694	2510
27.83	2236	14.83	2336	8.77	2431	5.634	2512
27.33	2238	14.51	2339	8.66	2433	5.544	2515
26.69	2242	14.30	2342	8.50	2436	5.486	2517
26.13	2244	13.99	2346	8.40	2439	5.400	2519
25.44	2248	13.79	2348	8.25	2442	5.343	2521
25.00	2250	13.50	2352	8.15	2444	5.260	2524
24.35	2254	13.31	2354	8.00	2447	5.206	2526
23.93	2257	13.03	2358	7.905	2449	5.123	2529
23.32	2261	12.84	2361	7.765	2453	5.073	2530
22.93	2263	12.58	2364	7.673	2455	4.995	2533
22.35	2267	12.40	2367	7.539	2458	4.944	2535
21.98	2270	12.15	2371	7.451	2460	4.869	2538
21.43	2274	11.98	2373	7.320	2464	4.820	2539
21.08	2276	11.74	2377	7.235	2466	4.747	2541
20.56	2280	11.58	2379	7.112	2469	4.700	2542
20.33	2283	11.35	2383	7.031	2471	4.630	2545
19.74	2287	11.20	2385	6.911	2474	4.584	2546
19.43	2290	10.97	2389	6.832	2476	4.516	2549
18.96	2294	10.83	2391	6.717	2480	4.471	2550

(续表)

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
4.406	0.2553	3.018	0.2607	2.148	0.2646	1.433	0.2656
4.363	2554	2.979	2609	2.132	2647	1.418	2655
4.299	2556	2.953	2611	2.107	2648	1.395	2654
4.257	2557	2.915	2612	2.091	2648	1.380	2652
4.196	2560	2.891	2613	2.067	2649	1.372	2649
4.156	2561	2.864	2615	2.052	2649	1.349	2648
4.096	2564	2.830	2616	2.028	2650	1.327	2647
4.057	2566	2.794	2618	2.013	2651	1.305	2646
4.00	2568	2.771	2619	1.990	2652	1.284	2645
3.961	2569	2.736	2621	1.975	2652	1.255	2644
3.906	2571	2.713	2622	1.953	2652	1.243	2643
3.869	2573	2.680	2623	1.939	2652	1.223	2642
3.805	2575	2.657	2624	1.917	2654	1.216	2641
3.779	2576	2.624	2626	1.903	2654	1.204	2640
3.727	2578	2.603	2627	1.882	2655	1.180	2639
3.692	2579	2.571	2628	1.868	2655	1.177	2638
3.641	2581	2.550	2629	1.847	2655	1.167	2637
3.608	2583	2.518	2631	1.834	2656	1.148	2635
3.559	2585	2.498	2632	1.813	2656	1.130	2632
3.526	2586	2.468	2633	1.800	2656	1.113	2629
3.478	2588	2.448	2634	1.781	2657	1.096	2625
3.447	2589	2.418	2635	1.768	2657	1.079	2622
3.400	2591	2.399	2636	1.758	2657	1.072	2621
3.370	2592	2.370	2637	1.749	2657	1.062	2619
3.325	2594	2.352	2638	⋮	⋮	1.056	2618
3.295	2595	2.324	2639	1.705	2657	1.046	2616
3.252	2597	2.305	2640	1.687	2658	1.040	2614
3.223	2598	2.278	2641	⋮	⋮	1.306	2613
3.180	2600	2.260	2642	1.534	2658	1.024	2611
3.152	2601	2.234	2643	1.519	2657	1.015	2609
3.111	2603	2.216	2644	⋮	⋮	1.009	2608
3.084	2604	2.190	2645	1.457	2657	1.000	2606
3.044	2606	2.173	2645	1.443	2656	0.994	2604

（续表）

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
0.9852	0.2602	0.8232	0.2557	0.6931	0.2501	0.5904	0.2435
9793	2601	8163	2555	6894	2499	5864	2431
9706	2599	8117	2553	6842	2496	5831	2429
9648	2597	8056	2551	6803	2495	5787	2426
9564	2595	8005	2549	6750	2491	5440	2428
9507	2594	7940	2547	6714	2489	5120	2440
9423	2592	7894	2545	6662	2486	4552	2486
9368	2591	7836	2543	6627	2484	4064	2555
9286	2589	7786	2541	6575	2481	3644	2638
9232	2587	7720	2538	6541	2479	3280	2722
9151	2585	7679	2536	6488	2476	2963	2806
9098	2584	7611	2534	6457	2474	2685	2888
9019	2582	7575	2532	6401	2470	2441	2974
8967	2580	7513	2529	6374	2468		
8890	2578	7472	2527	6336	2465		
8839	2577	7412	2525	6292	2463		
8763	2575	7372	2523	6244	2460		
8713	2573	7311	2520	6212	2457		
8638	2571	7273	2518	6165	2454		
8589	2569	7214	2516	6133	2453		
8516	2567	7175	2514	6086	2449		
8468	2566	7116	2511	6055	2446		
8395	2563	7080	2509	6016	2443		
8349	2562	7020	2506	5979	2440		
8275	2559	6986	2504	5934	2437		

注：该表引自赵国玺编著“表面活性剂物理化学”，北京大学出版社，1984。

环法测定表面张力的校正

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48
0.30	1.012	1.018	1.024	1.029	1.034	1.038	1.042	1.046	1.049	1.052
0.31	006	013	018	024	028	033	039	041	044	046
0.32	001	008	012	019	023	028	038	035	039	041
0.33	0.9959	003	008	014	018	029	028	030	035	036
0.34	9913	0.998	003	010	014	019	023	026	031	032
0.35	9855	993	0.999	006	008	015	019	022	026	027
0.36	9824	989	995	002	005	010	015	018	022	024
0.37	9781	985	991	0.998	001	006	011	014	018	020
0.38	9743	981	987	995	0.998	003	007	010	015	017
0.39	9707	977	983	991	994	0.9988	004	007	011	013
0.40	9672	974	980	986	991	9959	000	004	008	010
0.41	9636	970	996	983	987	9922	0.997	001	005	007
0.42	9605	968	973	980	984	9892	994	0.998	002	004
0.43	9577	964	970	977	981	9863	991	995	0.999	001
0.44	9546	961	967	974	979	9833	988	992	997	0.998
0.45	9521	959	965	971	976	9809	986	990	993	996
0.46	9491	956	962	969	973	9779	983	987	991	994
0.47	9467	954	960	966	971	9757	980	985	988	992
0.48	9443	951	957	963	968	9732	978	983	986	989
0.49	9419	949	955	961	966	9710	976	981	984	987
0.50	9402	946	952	959	964	9687	973	978	981	985
0.51	9378	944	950	956	961	9665	971	976	979	983
0.52	9354	942	948	954	959	9645	969	974	977	981
0.53	9337	940	946	952	957	9625	967	972	975	979
0.54	9315	938	944	950	955	9608	965	970	974	977
0.55	9298	936	942	948	953	9585	964	968	972	975
0.56	9281	934	940	946	951	9567	962	966	970	974
0.57	9262	932	939	944	949	9550	960	964	968	972
0.58	9247	930	938	942	947	9532	958	963	966	970
0.59	9230	929	935	940	946	9515	956	961	965	968
0.60	9215	927	933	939	944	9497	954	959	963	967
0.62	9184	924	930	936	941	9467	951	956	960	964
0.64	9150	921	927	932	938	9439	948	953	957	961
0.66	9121	918	925	930	935	9408	946	950	954	959
0.68	9098	915	921	927	932	9382	943	948	951	956

13

因子*F*数值表*

50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
1.054									
049									
045									
040									
036									
031									
027									
024									
020									
017									
013	1.016	1.018	1.020	1.021	1.022				
010	013	015	017	019	019				
007	010	013	014	016	017				
005	007	010	011	014	014				
002	005	007	009	011	011				
0.9993	002	004	006	009	009				
9968	000	002	004	006	007				
9945	0.998	000	002	004	005				
9922	995	0.997	0.999	002	003				
9899	993	995	997	000	001				
9876	991	993	995	0.997	0.9984				
9856	989	991	993	995	9965				
9836	987	989	991	994	9945				
9815	985	987	990	992	9929				
9797	983	986	988	990	9909				
9779	981	984	986	988	9892				
9763	980	982	984	986	9878				
9745	978	980	983	984	9861				
9730	976	979	981	982	9842				
9714	975	977	979	981	9827				
9701	973	976	978	979	9813				
9669	970	973	975	976	9784				
9643	968	970	972	973	9754				
9614	965	967	969	971	9728				
9590	963	965	967	968	9703				

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48
0.70	0.9064	0.912	0.919	0.924	0.929	0.9352	0.940	0.945	0.949	0.953
0.72	9037	910	916	921	927	9328	937	943	946	951
0.74	9012	907	913	919	924	9303	935	940	944	949
0.76	8987	905	911	916	922	9277	933	938	942	947
0.78	8964	902	908	914	920	9258	930	936	939	944
0.80	8937	900	906	912	918	9230	928	933	937	942
0.82	8917	898	904	909	915	9211	926	931	935	940
0.84	8894	895	902	907	913	9190	924	929	933	938
0.86	8874	893	900	905	911	9171	922	927	932	936
0.88	8853	891	898	903	909	9152	921	926	930	934
0.90	8831	889	896	902	907	9131	919	924	928	933
0.92	8809	887	894	900	905	9114	917	922	926	931
0.94	8791	885	892	898	904	9097	915	920	925	929
0.96	8770	883	890	896	902	9074	914	919	923	928
0.98	8754	882	888	894	900	9064	912	917	922	926
1.00	8734	880	886	892	899	9047	910	916	920	925
1.05	8688	875	882	888	895	9007	906	912	916	921
1.10	8644	871	878	885	891	8970	903	908	913	917
1.15	8602	867	875	881	888	8937	900	905	910	914
1.20	8561	864	871	878	885	8904	897	902	907	911
1.25	8521	860	868	875	882	8874	893	899	904	908
1.30	8484	856	864	871	879	8845	891	896	901	905
1.35	8451	853	861	869	876	8819	888	893	898	903
1.40	8420	850	858	866	873	8794	885	891	896	900
1.45	8387	847	855	863	871	8764	883	888	893	898
1.50	8356	844	853	861	868	8744	881	886	891	895
1.55	8327	841	850	858	866	8722	878	883	888	893
1.60	8297	839	848	856	863	8700	876	881	886	891
1.65	8272	836	845	853	861	8678	874	879	884	889
1.70	8245	834	843	851	859	8658	872	877	882	886
1.75	8217	831	840	849	857	8638	870	875	880	884
1.80	8194	829	838	847	855	8618	868	873	878	882
1.85	8168	827	836	845	853	8596	866	871	876	881
1.90	8143	824	834	843	851	8578	864	869	874	879
1.95	8119	822	832	841	849	8559	862	867	872	877

(续表)

50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
0.9563	0.960	0.962	0.964	0.966	0.9678				
9542	957	960	962	964	9656				
9519	955	958	960	962	9636				
9495	953	956	958	960	9616				
9475	951	954	956	958	9598				
9454	949	952	954	956	9581				
9436	947	950	952	954	9563				
9419	946	949	951	953	9548				
9402	944	947	949	951	9534				
9384	942	945	947	950	9517				
9367	940	943	946	948	9504				
9350	939	942	945	947	9489				
9333	937	940	943	945	9476				
9320	936	939	942	944	9462				
9305	934	937	940	943	9452				
9290	933	936	939	941	9438				
9253	929	932	936	938	9408				
9217	925	929	933	935	9378				
9183	922	926	930	933	9352				
9154	920	923	927	930	9324				
9125	916	920	924	927	9300				
9097	914	917	921	925	9277				
9068	911	915	919	922	9253				
9043	909	913	916	920	9232				
9014	906	910	914	918	9207				
8995	904	908	912	916	9190				
8970	901	906	910	914	9171				0.9382
8947	899	904	908	912	9152	0.922	0.928	0.933	9365
8927	897	902	906	910	9133	921	927	931	9354
8906	895	900	904	909	9116	919	925	930	9341
8886	893	898	902	907	9097	918	924	929	9328
8867	891	896	900	905	9080	916	922	927	9317
8849	889	895	899	903	9066	915	921	926	9305
8831	888	893	897	902	9047	913	919	925	9291
8815	886	891	895	900	9034	912	918	923	9281

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48
2.00	0.8098	0.820	0.832	0.839	0.847	0.8539	0.860	0.865	0.870	0.875
2.10	8056	816	826	835	843	8502	856	862	867	872
2.20	8015	812	822	831	839	8464	853	858	864	869
2.30	7976	808	818	828	835	8428	849	855	861	866
2.40	7936	804	814	824	832	8393	846	852	857	863
2.50	7898	800	811	820	828	8360	843	849	854	860
2.60	7861	797	807	817	825	8325	840	846	851	857
2.70	7824	793	803	813	822	8291	836	843	848	854
2.80	7788	790	800	810	818	8260	834	840	846	842
2.90	7752	786	796	806	815	8230	831	837	843	849
3.00	7716	783	793	803	812	8200	828	834	841	846
3.10	7677	779	790	800	809	8170	826	832	838	844
3.20	7644	776	787	797	806	8140	822	829	835	842
3.30	7610	772	783	793	803	8113	820	827	833	840
3.40	7572	769	780	790	800	8083	817	824	831	837
3.50	7542	766	777	788	798	8057	814	822	829	835
3.50						8063				
3.75						8002				
4.00						7945				
4.25						7890				
4.50						7838				
4.75						7787				
5.00						7738				
5.25						7691				
5.50						7645				
5.75						7599				
6.00						7555				
6.25						7511				
6.50						7468				
6.75						7426				
7.00						7384				
7.25						7343				
7.50						7302				

*表中 $R^3/V=0.30$—3.50 部分参见 W.D.Harkins and H.F.Jordan,
$R^3/V=3.50$—7.50 部分参见 H.W.Fox and C.H.Chrisman,Jr.,

（续表）

50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
0.8798	0.881	0.890	0.893	0.899	0.9016	0.910	0.917	0.922	0.9270
8768	881	886	890	895	8991	908	914	920	9247
8738	879	883	887	892	8962	905	911	917	9226
8710	876	880	884	890	8935	903	909	915	9206
8680	873	878	882	887	8910	900	907	913	9185
8651	870	875	879	884	8884	898	904	910	9166
8624	868	872	877	882	8859	895	902	908	9145
8598	865	870	874	880	8837	893	900	906	9126
8570	862	867	872	877	8813	891	898	904	9107
8545	860	865	870	875	8790	889	896	902	9089
8521	858	863	868	873	8770	887	894	900	9068
8494	855	860	866	871	8750	885	892	899	9049
8472	853	858	864	869	8730	883	890	897	9030
8440	851	856	862	866	8710	881	888	895	9012
8424	849	854	860	864	8688	879	886	893	8993
8404	847	852	858	862	8668	877	884	892	8974
8407	847	852	858	863	8672				
8357	842	848	853	858	8629				
8311	837	843	849	854	8590				
8267	833	839	845	850	8553				
8225	829	835	841	847	8518				
8185	825	832	838	843	8483				
8147	822	828	834	840	8451				
8109	818	825	831	837	8420				
8073	815	821	828	834	8389				
8038	811	818	825	830	8359				
8003	808	815	821	827	8330				
7969	805	812	818	825	8302				
7936	801	808	815	822	8274				
7903	798	806	813	819	8246				
7871	795	803	810	816	8220				
7839	792	800	807	813	8194				
7807	789	797	804	811	8168				

J.Am.Chem.Soc., 52, 1751 (1930);
J.Phys.Chem., 56, 284 (1952).

附 录 14

躺滴法 $\alpha^2/x_e^2 - z_e/x_e$ 表

z_e/x_e	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.10	0.00941	0.00959	0.00978	0.00996	0.01015	0.01034	0.01053	0.01073	0.01092	0.01112
0.11	0.01132	0.01152	0.01173	0.01193	0.01214	0.01235	0.01256	0.01277	0.01298	0.01319
0.12	0.01341	0.01362	0.01384	0.01406	0.01428	0.01450	0.01473	0.01495	0.01517	0.01540
0.13	0.01563	0.01586	0.01609	0.01633	0.01657	0.01680	0.01704	0.01728	0.01753	0.01777
0.14	0.01802	0.01827	0.01852	0.01877	0.01902	0.01927	0.01953	0.01979	0.02004	0.02031
0.15	0.02057	0.02083	0.02110	0.02136	0.02163	0.02190	0.02217	0.02244	0.02272	0.02300
0.16	0.02327	0.02355	0.02383	0.02412	0.02440	0.02469	0.02497	0.02526	0.02555	0.02584
0.17	0.02614	0.02643	0.02673	0.02703	0.02733	0.02763	0.02793	0.02824	0.02854	0.02885
0.18	0.02916	0.02947	0.02978	0.03009	0.03041	0.03072	0.03104	0.03136	0.03168	0.03201
0.19	0.03233	0.03266	0.03299	0.03331	0.03364	0.03397	0.03431	0.03464	0.03498	0.03532
0.20	0.03566	0.03600	0.03634	0.03669	0.03703	0.03738	0.03773	0.03808	0.03843	0.03879
0.21	0.03914	0.03950	0.03986	0.04022	0.04059	0.04096	0.04133	0.04170	0.04207	0.04244
0.22	0.04281	0.04318	0.04355	0.04393	0.04431	0.04469	0.04507	0.04545	0.04584	0.04623
0.23	0.04662	0.04701	0.04741	0.04781	0.04821	0.04861	0.04901	0.04942	0.04983	0.05024
0.24	0.05064	0.05106	0.05147	0.05188	0.05229	0.05271	0.05313	0.05354	0.05396	0.05438
0.25	0.05481	0.05523	0.05566	0.05609	0.05653	0.05696	0.05740	0.05783	0.05827	0.05872
0.26	0.05916	0.05961	0.06005	0.06050	0.06095	0.06141	0.06186	0.06232	0.06278	0.06323

（续表）

z_c/x_c	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.27	0.06370	0.06417	0.06464	0.06512	0.06559	0.06607	0.06655	0.06703	0.06751	0.06799
0.28	0.06848	0.06896	0.06945	0.06994	0.07044	0.07093	0.07143	0.07193	0.07243	0.07294
0.29	0.07345	0.07396	0.07447	0.07498	0.07550	0.07602	0.07654	0.07706	0.07758	0.07811
0.30	0.07863	0.07916	0.07969	0.08022	0.08075	0.08129	0.08183	0.08237	0.08292	0.08346
0.31	0.08402	0.08457	0.08513	0.08569	0.08625	0.08681	0.08738	0.08795	0.08852	0.08910
0.32	0.08968	0.09026	0.09084	0.09143	0.09202	0.09260	0.09320	0.09380	0.09439	0.09499
0.33	0.09559	0.09620	0.09680	0.09741	0.09802	0.09864	0.09926	0.09988	0.10050	0.10112
0.34	0.1018	0.1024	0.1030	0.1037	0.1043	0.1049	0.1056	0.1062	0.1069	0.1075
0.35	0.1082	0.1089	0.1095	0.1102	0.1108	0.1115	0.1122	0.1129	0.1136	0.1142
0.36	0.1149	0.1156	0.1163	0.1170	0.1177	0.1184	0.1191	0.1198	0.1205	0.1212
0.37	0.1220	0.1227	0.1234	0.1241	0.1248	0.1256	0.126	0.1271	0.1278	0.1285
0.38	0.1293	0.1301	0.1308	0.1316	0.1323	0.1331	0.1339	0.1347	0.1354	0.1362
0.39	0.1370	0.1378	0.1386	0.1394	0.1402	0.1410	0.1418	0.1426	0.1434	0.1442
0.40	0.1451	0.1459	0.1467	0.1476	0.1484	0.1492	0.1501	0.1509	0.1518	0.1526
0.41	0.1535	0.1544	0.1552	0.1561	0.1570	0.1579	0.1587	0.1596	0.1605	0.1614
0.42	0.1623	0.1632	0.1641	0.1650	0.1660	0.1669	0.1678	0.1687	0.1697	0.1706
0.43	0.1716	0.1725	0.1735	0.1744	0.1754	0.1763	0.1773	0.1783	0.1793	0.1803
0.44	0.1813	0.1823	0.1833	0.1843	0.1853	0.1863	0.1873	0.1883	0.1894	0.1904
0.45	0.1914	0.1925	0.1935	0.1946	0.1957	0.1967	0.1978	0.1989	0.1999	0.2010

（续表）

z_c/z_e	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.46	0.2021	0.2032	0.2043	0.2054	0.2065	0.2076	0.2087	0.2099	0.2111	0.2122
0.47	0.2133	0.2145	0.2157	0.2169	0.2181	0.2192	0.2203	0.2216	0.2227	0.2239
0.48	0.2251	0.2264	0.2276	0.2288	0.2300	0.2312	0.2325	0.2337	0.2349	0.2362
0.49	0.2376	0.2388	0.2400	0.2413	0.2426	0.2439	0.2452	0.2466	0.2479	0.2491
0.50	0.2504	0.2518	0.2532	0.2545	0.2559	0.2573	0.2587	0.2600	0.2615	0.2629
0.51	0.2643	0.2657	0.2671	0.2685	0.2700	0.2714	0.2728	0.2743	0.2758	0.2771
0.52	0.2787	0.2802	0.2817	0.2832	0.2847	0.2863	0.2878	0.2893	0.2909	0.2924
0.53	0.2940	0.2956	0.2972	0.2987	0.3003	0.3019	0.3035	0.3052	0.3068	0.3084
0.54	0.3101	0.3117	0.3134	0.3151	0.3167	0.3184	0.3201	0.3218	0.3235	0.3253
0.55	0.3270	0.3288	0.3306	0.3323	0.3341	0.3359	0.3377	0.3395	0.3413	0.3431
0.56	0.3450	0.3469	0.3487	0.3506	0.3524	0.3543	0.3562	0.3581	0.3601	0.3620
0.57	0.36393	0.36589	0.36784	0.36984	0.37182	0.37382	0.37581	0.37785	0.37988	0.38196
0.58	0.38403	0.38609	0.38813	0.39028	0.39238	0.39454	0.39665	0.39876	0.40091	0.40312
0.59	0.40530	0.40748	0.40968	0.41192	0.41412	0.41637	0.41865	0.42090	0.42318	0.42550
0.60	0.42779	0.43012	0.43249	0.43484	0.43721	0.43960	0.44198	0.44443	0.44687	0.44928
0.61	0.45173	0.45424	0.45675	0.45926	0.46178	0.46434	0.46689	0.46945	0.47202	0.47460
0.62	0.47721	0.47986	0.48252	0.48517	0.48786	0.49056	0.49328	0.49601	0.49876	0.50155
0.63	0.50434	0.50715	0.50994	0.51279	0.51565	0.51854	0.52145	0.52434	0.52723	0.53017
0.64	0.53313	0.53613	0.53915	0.54219	0.54524	0.54830	0.55134	0.55444	0.55759	0.56074

(续表)

z_c/x_c	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.65	0.56388	0.56706	0.57027	0.57353	0.57680	0.58003	0.58335	0.58670	0.59005	0.59342
0.66	0.59683	0.60024	0.60366	0.60711	0.61056	0.61405	0.61758	0.62112	0.62466	0.62828
0.67	0.63193	0.63561	0.63929	0.64302	0.64675	0.65051	0.65428	0.65805	0.66188	0.66575
0.68	0.66965	0.67355	0.67749	0.68149	0.68551	0.68957	0.69366	0.69774	0.70184	0.70597
0.69	0.71014	0.71434	0.71858	0.72284	0.72717	0.73150	0.73583	0.74024	0.74467	0.74915
0.70	0.75365	0.75815	0.76272	0.76737	0.77202	0.77666	0.78134	0.78603	0.79081	0.79560
0.71	0.80047	0.80535	0.81026	0.81518	0.82020	0.82525	0.83036	0.83550	0.84066	0.84584
0.72	0.85106	0.85637	0.86169	0.87611	0.87252	0.87798	0.88344	0.88898	0.89457	0.90018
0.73	0.90587	0.91158	0.91735	0.92315	0.92897	0.93492	0.94087	0.94689	0.95297	0.95904
0.74	0.96522	0.97140	0.97763	0.98398	0.99033	0.99679	1.0033	1.0098	1.0164	1.0231
0.75	1.0298	1.0366	1.0434	1.0502	1.0572	1.0642	1.0713	1.0784	1.0857	1.0929
0.76	1.1003	1.1077	1.1152	1.1227	1.1304	1.1381	1.1458	1.1536	1.1615	1.1695
0.77	1.1774	1.1856	1.1938	1.2020	1.2104	1.2188	1.2273	1.2358	1.2445	1.2534
0.78	1.2622	1.2711	1.2801	1.2893	1.2985	1.3077	1.3171	1.3267	1.3363	1.3458
0.79	1.3556	1.3655	1.3754	1.3853	1.3953	1.4058	1.4163	1.4268	1.4372	1.4480
0.80	1.4539	1.4699	1.4808	1.4918	1.5032	1.5148	1.5264	1.5380	1.5495	1.5617
0.81	1.5739	1.5861	1.5983	1.6105	1.6232	1.6362	1.6492	1.6622	1.6751	1.6883
0.82	1.7021	1.7159	1.7297	1.7435	1.7573	1.7717	1.7865	1.8014	1.8162	1.8311
0.83	1.8459	1.8614	1.8774	1.8934	1.9094	1.9254	1.9414	1.9577	1.9571	1.9925

（续表）

z_c/x_c	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.84	2.0099	2.0273	2.0447	2.0621	2.0804	2.0995	2.1185	2.1376	2.1567	2.1757
0.85	2.1948	2.2148	2.2359	2.2570	2.2780	2.2991	2.3202	2.3412	2.3623	2.3858
0.86	2.4093	2.4329	2.4564	2.4800	2.5035	2.5271	2.5506	2.5773	2.6030	2.6318
0.87	2.6576	2.6843	2.7111	2.7379	2.7647	2.7930	2.8241	2.8552	2.8863	2.9174
0.88	2.9485	2.9796	3.0107	3.0417	3.0737	3.1105	3.1472	3.1839	3.2206	3.2573
0.89	3.2940	3.3308	3.3675	3.4042	3.4425	3.4874	3.5323	3.5772	3.6220	3.6669
0.90	3.7118	3.7567	3.8016	3.8465	3.8914	3.9409	3.9981	4.0553	4.1126	4.1698
0.91	4.2270	4.2843	4.3415	4.3987	4.4560	4.5132	4.5704	4.6387	4.7164	4.7941
0.92	4.8717	4.9494	5.0271	5.1048	5.1825	4.2601	5.3378	5.4155	5.4932	5.5709
0.93	5.6686	5.7849	5.9012	6.0174	6.1337	6.2500	6.3662	6.4825	6.5988	6.7150
0.94	6.8313	6.9476	7.0638	7.1801	7.3036	7.5096	7.7157	7.9217	8.1277	8.3338
0.95	8.5398	8.7359	8.9519	9.1580	9.3640	9.5700	9.7761	9.9822	10.188	10.403
0.96	10.600	11.087	11.692	12.170	12.711	13.253	13.794	14.335	14.876	15.418
0.97	15.959	16.505	17.041	17.583	18.124	18.665	19.207	19.748	20.289	—

注：z_c/x_c 从 0.10—0.59 部分，参见张禹负“北京大学化学系硕士毕业论文”；0.57—0.97 部分，引自 Parvatikar-Tawde 表（Padday, J.F., in “Surface and Colloid Science”, Vol.I., Matigevic, E., ed., p.249, Wiley-Interscience, New York, 1969.）。

附 录 15

氮和氧的饱和蒸气压*（77—84K）

T/K		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
77	N_2	729.2	737.9	746.6	755.4	764.3	773.3	782.3	791.5	800.6	809.9
	O_2	147.98	150.20	152.30	154.46	156.75	159.05	161.37	163.86	166.25	168.69
78	N_2	819.3	828.8	838.4	847.9	857.6	867.5	877.3	887.2	897.1	907.2
	O_2	171.15	173.67	176.08	178.50	181.15	183.73	186.43	189.03	191.66	194.36
79	N_2	917.4	927.8	938.4	948.6	959.2	969.8	980.6	991.3	1002.2	1013.2
	O_2	197.10	199.85	202.67	205.45	208.32	211.30	214.12	217.07	220.05	223.07
80	N_2	1024.3	1035.4	1046.7	1058.2	1069.4	1080.8	1092.6	1104.3	1116.1	1127.9
	O_2	226.12	229.20	232.32	235.47	238.65	241.86	245.12	248.41	251.75	255.09
81	N_2	1139.9	1152.0	1164.1	1176.3	1188.8	1201.2	1212.7	1226.4	1229.1	1251.9
	O_2	258.48	261.91	265.38	268.88	272.48	276.00	279.62	283.30	286.93	290.67
82	N_2	1264.9	1277.9	1291.0	1303.8	1317.5	1330.9	1344.5	1358.0	1371.7	1385.6
	O_2	294.44	298.24	302.07	305.98	309.87	313.84	317.84	321.88	325.96	330.07
83	N_2	1399.4	1413.5	1427.6	1441.8	1456.1	1470.6	1485.1	1499.7	1514.4	1529.2
	O_2	334.23	338.45	342.69	346.95	351.30	355.68	360.09	364.56	369.04	373.59
84	N_2	1544.2	1559.2	1574.4	1589.0	1605.0	1620.4	1636.0	1651.7	1667.4	1683.3
	O_2	378.18	382.81	387.52	392.21	396.98	401.79	406.65	411.56	416.49	421.50

* 表中蒸气压单位为mmHg，1mmHg = 133.322Pa。

附　录　16

N_2吸附的P/P_0-S/V表（-195℃）

P/P_0	S/V $m^2 \cdot ml^{-1}$	P/P_0	S/V $m^2 \cdot ml^{-1}$	P/P_0	S/V $m^2 \cdot ml^{-1}$	P/P_0	S/V $m^2 \cdot ml^{-1}$
0.0800	4.412	0.1650	3.748	0.2500	3.313	0.3350	2.958
0.0850	4.361	0.1700	3.718	0.2550	3.291	0.3400	2.939
0.0900	4.313	0.1750	3.689	0.2600	3.269	0.3450	2.920
0.0950	4.266	0.1800	3.661	0.2650	3.247	0.3500	2.900
0.1000	4.221	0.1850	3.633	0.2700	3.225	0.3550	2.881
0.1050	4.177	0.1900	3.606	0.2750	3.204	0.3600	2.862
0.1100	4.134	0.1950	3.579	0.2800	3.182	0.3650	2.843
0.1150	4.094	0.2000	3.553	0.2850	3.161	0.3700	2.825
0.1200	5.055	0.2050	3.527	0.2900	3.140	0.3750	2.806
0.1250	4.016	0.2100	3.502	0.2950	3.119	0.3800	2.788
0.1300	3.979	0.2150	3.477	0.3000	3.099	0.3850	2.769
0.1350	3.943	0.2200	3.456	0.3050	3.078	0.3900	2.751
0.1400	3.098	0.2250	3.429	0.3100	3.058	0.3950	2.733
0.1450	3.875	0.2300	3.405	0.3150	3.038	0.4000	2.715
0.1500	3.842	0.2350	3.382	0.3200	3.018		
0.1550	3.809	0.2400	3.358	0.3250	2.998		
0.1600	3.778	0.2450	3.336	0.3300	2.978		

附　录　17

CCl_4 的相对压力 P/P_0 与发生毛细凝结的最大孔半径 r 关系表

P/P_0	r/nm	P/P_0	r/nm	P/P_0	r/nm
0.990	203.6	0.750	7.13	0.500	2.96
0.970	67.2	0.725	6.37	0.475	2.75
0.950	40.0	0.700	5.74	0.450	2.56
0.925	26.3	0.675	5.21	0.425	2.39
0.900	19.4	0.650	4.76	0.400	2.24
0.875	15.3	0.625	4.36	0.375	2.09
0.850	12.6	0.600	4.01	0.350	1.95
0.825	10.6	0.575	3.70	0.325	1.82
0.800	9.18	0.550	3.43	0.300	1.70
0.775	8.04	0.525	3.18		

附 录 18

光散射系数 K

a \ m	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30
0.2	$.0_5 4593$	$.0_4 1805$	$.0_4 3981$	$.0_4 6926$	$.0_3 1057$	$.0_3 1486$
0.4	$.0_4 7048$	$.0_3 2785$	$.0_3 6179$	$.0_2 1081$	$.0_2 1659$	$.0_2 2344$
0.6	$.0_3 3328$	$.0_2 1326$	$.0_2 2967$	$.0_2 5233$	$.0_2 8098$	.011531
0.8	$.0_2 9541$	$.0_2 3838$	$.0_2 8665$	.016425	.024086	.034597
1.0	$.0_2 2056$	$.0_2 8342$	.018984	.034055	.053568	.077488
1.2	$.0_2 3674$	.014981	.034247	.061675	.097336	.14119
1.4	$.0_2 5752$	.023480	.053696	.096659	.15241	.22082
1.6	$.0_2 8197$	.033412	.076267	.13705	.21591	.31309
1.8	.010959	.044631	.10194	.18370	.29120	.42674
2.0	.014084	.057561	.13233	.24094	.38724	.57646
2.2	.017696	.072936	.16951	.31288	.50647	.75505
2.4	.021922	.091220	.21371	.39466	.63549	.92960
2.6	.026802	.11215	.26248	.48009	.75932	1.0875
2.8	.032247	.13475	.31278	.56436	.88113	1.2553
3.0	.038110	.15833	.36411	.65198	1.0169	1.4564
3.2	.044283	.18286	.41850	.74921	1.1709	1.6692
3.4	.050754	.20891	.47793	.85526	1.3278	1.8586
3.6	.057557	.23700	.54199	.96450	1.4761	2.0325
3.8	.064909	.26718	.60875	1.0727	1.6231	2.2238
4.0	.072740	.29905	.67709	1.1830	1.7806	2.4303
4.2	.081067	.33224	.74747	1.2985	1.9425	2.6115
4.4	.089827	.36663	.82044	1.4165	2.0938	2.7636
4.6	.098956	.40222	.89545	1.5329	2.2372	2.9254
4.8	.10842	.43902	.97180	1.6492	2.3881	3.1063
5.0	.11822	.47705	1.0500	1.7700	2.5450	3.2573
5.2	.12839	.51649	1.1307	1.8937	2.6863	3.3566
5.4	.13898	.55752	1.2144	2.0125	2.8060	3.4554
5.6	.15004	.59998	1.2977	2.1239	2.9251	3.5903
5.8	.16155	.64339	1.3798	2.2352	3.0601	3.7101
6.0	.17345	.68750	1.4623	2.3528	3.1893	3.7535

a \ m	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30
6.2	.18568	.73187	1.5476	2.4677	3.2842	3.7675
6.4	.19819	.77764	1.6350	2.5792	3.3584	3.8272
6.6	.21103	.82483	1.7220	2.6765	3.4493	3.9076
6.8	.22426	.87326	1.8065	2.7753	3.5459	3.9109
7.0	.23792	.92234	1.8897	2.8766	3.6181	3.8497
7.2				2.9756		
7.4				3.0608		
7.6				3.1374		
7.8				3.2156		
8.0	.31171	1.1760	2.3064	3.2943	3.7854	3.6038
8.2				3.3617		
8.4				3.4158		
8.6				3.4672		
8.8				3.5223		
9.0	.39389	1.4123	2.6882	3.5701	3.6919	3.1627
9.2				3.6003		
9.4				3.6207		
9.6				3.6456		
9.8				3.6728		
10.0	.48332	1.7145	3.0169	3.6852	3.3957	2.6702
10.2				3.6790		
10.4				3.6702		
10.6				3.6697		
10.8				3.6645		
11.0	.58095	1.9845	3.2779	3.6408	2.9881	2.1896
11.2				3.6040		
11.4				3.5755		
11.6				3.5517		
11.8				3.5135		
12.0	.68481	2.2464	3.4599	3.4573	2.5637	1.8195

(续表)

a \ m	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30
12.2				3.4030		
12.4				3.3616		
12.6				3.3163		
12.8				3.2485		
13.0	.79456	2.4915	3.5561	3.1726	2.1894	1.6759
13.2				3.1124		
13.4				3.0637		
13.6				2.9980		
13.8				2.9119		
14.0	.90948	2.7225	3.5667	2.8335	1.9014	1.8076
14.2				2.7781		
14.4				2.7217		
14.6				2.6402		
14.8				2.5526		
15.0	1.0290	2.9249	3.4279	2.4892	1.7350	2.1982
15.2				2.4431		
16		3.0981				
17		3.2390				
18		3.3447				
19		3.4140				
20		3.4508				
21		3.4446				
22	1.9229					
24	2.1728					
26	2.4091					
28	2.6263					
30	2.8194					
32	2.9845					
39	2.7218					
40	3.3163					
41	3.3198					

索 引

——本书选用的实验方法、实验装置和仪器

（以汉语拼音排序，括号内为实验顺序号）

［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝胶体与界面化学实验
作者＝
页数＝３５３
ＳＳ号＝１０１９２７７６
出版日期＝